LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

MÉCANIQUE STATISTIQUE QUANTIQUE. OPÉRATEURS DENSITÉS ET GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.

Par J. YVON,
C. E. N. de Saclay.

Résumé. — Calcul dans le cas de l'équilibre de l'opérateur densité simple et de l'opérateur densité double en fonction de la température et de l'activité. L'opérateur de diffusion permet dans certains cas de mettre à part les grandeurs thermodynamiques. En particulier, ces grandeurs ne figurent pas dans l'expression de l'opérateur densité double en fonction de l'opérateur densité simple : ce qui explique que cette expression puisse être valable même hors de l'équilibre.

Abstract. — The simple and double density operators, as functions of temperature and activity are computed for a system in equilibrium. The scattering operator allows, in some cases, separating out the thermodynamical variables. In particular, these variables do not appear in the expression of the double density operator, as a function of the simple density operator ; which explains the fact that this expression is still valid out of equilibrium.

I. **Programme.** — Les notations utilisées ici sont celles du mémoire intitulé « Une méthode d'étude des corrélations dans les fluides quantiques en équilibre » [1].

Le paragraphe 6 de ce mémoire était consacré à une tentative d'évaluation de l'opérateur densité simple μ_1 et de l'opérateur densité double μ_{12} grâce à un développement de l'exponentielle de Boltzmann-Gibbs suivant le thème imaginé par Ursell. Le résultat n'était pas très satisfaisant parce que les expressions obtenues ne paraissaient pas fournir, sans retouches artificielles, l'hermiticité indispensable.

Lee et Yang [2] et Païs et Uhlenbeck [3] ont utilisé un développement meilleur à cet égard. Ils l'ont appliqué seulement à la « grande fonction de partition ». Nous nous proposons ici d'appliquer ce type de développement — avec des notations plus maniables — au problème des opérateurs densités. Cette entreprise nous paraît utile parce qu'il nous semble que la connaissance des opérateurs densités est plus fondamentale que celle de la grande fonction de partition. Ces opérateurs expriment mieux ce qu'est le « grain » du fluide, ils permettent notamment d'aborder directement les cas où le fluide n'est pas homogène, ils éliminent bien des problèmes relatifs au volume du récipient, enfin ils se prêtent à des manipulations que nous examinerons plus loin.

La méthode d'Ursell n'est pas la seule : elle est en concurrence avec la méthode de perturbation qui a fait l'objet d'importants travaux. Je renverrai particulièrement aux mémoires de Bloch et De Dominicis [4]. Sans chercher à porter un jugement sur cette rivalité, disons tout au moins que la méthode d'Ursell mérite d'être explorée jusqu'au bout de ses possibilités en raison de sa simplicité.

Quelle que soit la méthode employée, les opérateurs densités se trouvent finalement exprimés en fonction de la dynamique du système, de la température et de l'activité absolue. Il convient, pour essayer d'aller plus loin, de rapprocher les développements obtenus des développements analogues de la statistique classique.

En statistique classique, les problèmes de répartition dans l'espace sont complètement séparés des problèmes de répartition en quantité de mouvement. La répartition de la quantité de mouvement est donnée par la loi de Maxwell. Ce point acquis, il ne reste plus qu'à calculer les densités, notamment la densité simple et la densité double. La méthode d'Ursell a fourni depuis longtemps dans ce cas des développements en fonction des forces, de la température et de l'activité — pour cette

dernière à l'aide d'une série entière. Malgré la séparation des quantités de mouvement dans le cas classique, il y a une analogie évidente entre les développements classiques et les développements quantiques.

Or les développements classiques demandent un certain remaniement si l'on désire qu'ils décrivent clairement la réalité physique. D'abord on résout l'équation qui exprime la densité simple en fonction du champ appliqué, des forces intermoléculaires, de la température et de l'activité, en prenant comme inconnue le champ appliqué. On trouve finalement une équation où figure d'un côté une expression très simple du champ appliqué, de la température et de l'activité et dont l'autre membre est une fonctionnelle de la densité — qui en général varie de point en point — et de la force intermoléculaire. Ce nouveau formalisme présente deux avantages : le premier — sauf peut-être si la densité est très élevée — est que l'équation est locale, en ce sens que, le champ appliqué ne figurant que par sa valeur en un point déterminé, les valeurs de la densité qui interviennent ne concernent que le voisinage de ce point (nous n'envisageons ici pour simplifier que le cas des forces à courte portée). Le second est que, l'expression du champ appliqué en fonction de la densité n'étant pas linéaire, pour un champ appliqué donné il n'y a pas qu'une répartition en densité : c'est la clé de la théorie cinétique des changements d'état, de l'équilibre des phases distinctes, et de l'existence des états métastables.

De même, on parvient à exprimer la densité double en fonction de la densité simple, des forces intermoléculaires et de la température en éliminant le champ appliqué et l'activité. On obtient ainsi une représentation claire des corrélations statiques à l'intérieur du fluide. Cette représentation est commode pour le calcul des moyennes qui font intervenir les molécules deux à deux : énergie potentielle, pression intermoléculaire, fluctuations en densité, etc....

En vue de ce qui va suivre, il n'est pas sans intérêt d'évoquer une transformation de la représentation examinée à l'alinéa précédent qui, pour la théorie classique, seule, n'est peut-être qu'une curiosité : au lieu d'exprimer la densité double en fonction des forces intermoléculaires, on recherche la relation inverse de manière à exprimer l'énergie potentielle intermoléculaire en fonction de la densité double. On obtient une relation du type suivant :

$$\frac{\text{énergie intermoléculaire}}{\text{température}} = \text{fonctionnelle de la densité simple et de la densité double.}$$

Ici, il y a une séparation complète entre la dynamique et la température imposée, qui sont d'un côté, et les grandeurs statistiques qui sont de l'autre. Une relation encore plus dépouillée s'obtient en exprimant la densité triple en fonction de la densité simple et de la densité double : la dynamique — aussi bien les interactions que le champ appliqué — la température, l'activité ont disparu. Il s'agit donc d'une relation statistique assez fondamentale. La fonctionnelle obtenue comporte une suite de termes de complication croissante dont le premier, s'il est seul retenu, exprime l'approximation de Kirkwood.

Il est tentant de rechercher des relations du même genre dans la théorie quantique. Un exemple très simple en a été obtenu, mémoire [1], formule (20), à propos de l'approximation du champ self consistant. Ce résultat a été largement généralisé — pour un fluide homogène, pour des interactions fortes, par la méthode de perturbation — par Balian et De Dominicis [5]. Un phénomène dégagé par ces auteurs et surprenant au premier abord est une séparation plus immédiate encore qu'en théorie classique des variables thermodynamiques, activité et température : ceci tient au rôle sous-jacent de la répartition de Maxwell dans la théorie classique. La séparation classique entre espace et quantité de mouvement est d'une grande commodité, mais elle a peut-être entraîné une certaine paresse à aller au fond du problème. Nous esquisserons, en nous limitant toutefois au domaine des faibles densités et à un type d'interaction, des généralisations de la formule de Balian et De Dominicis : le phénomène qu'ils ont découvert s'illustre davantage si on procède à des rapprochements avec la théorie des phénomènes irréversibles. Les paramètres de l'équilibre thermodynamique disparaissent totalement de certaines formules : il est naturel que ces formules s'appliquent aussi bien hors de l'équilibre qui ignore ces grandeurs qu'à l'équilibre même. C'est ce que nous espérons pouvoir montrer.

Un exemple classique de rapprochements de ce genre est fourni par l'approximation de Kirkwood. Imaginons sa généralisation : au lieu de l'écrire dans l'espace ordinaire, écrivons-la dans l'espace des phases. Elle est, intuitivement, aussi satisfaisante hors d'équilibre qu'à l'équilibre. On l'utilise effectivement dans la théorie des plasmas, qu'ils soient ou non à l'équilibre.

II. Relations algébriques.

— Le problème examiné ici nécessite l'emploi de relations algébriques dont on verra qu'elles sont extrêmement simples. Elles développent un thème imaginé par Ursell. Nous suivons tout d'abord la présentation de Kahn et Uhlenbeck [6].

Faisant abstraction de tout problème de physique, nous considérons un tableau de nombres. D'abord N nombres à un indice, celui-ci allant de 1 à N :

$$a_1\, a_2\, a_3\, \ldots\, a_i\, \ldots\, a_N.$$

Puis $\frac{1}{2} N(N-1)$ nombres à deux indices pris dans la même suite allant de 1 à N :

$$a_{12}\, a_{13} \ldots a_{23} \ldots a_{ij} \ldots a_{(N-1)N}.$$

Ensuite $\frac{1}{6} N(N-1)(N-2)$ nombres à trois indices :

$$a_{123}\, a_{124} \ldots a_{ijk} \ldots a_{(N-2)(N-1)N}.$$

Et des suites avec un nombre d'indices de plus en plus élevé, jusqu'à la dernière suite qui ne comprend qu'un seul terme à N indices :

$$a_{123\ldots i\ldots N}.$$

Dans chaque terme de ces suites, l'ordre des indices n'a pas d'importance. Ceci parce que nous posons par définition :

$$a_{21} = a_{12},$$
$$a_{jik} = a_{ijk},$$

par exemple. Nous considérons a_{12} et a_{21}, a_{ijk} et a_{jik} comme indistincts.

Nous introduisons maintenant les combinaisons

$$C_i = a_i, \tag{1}$$
$$C_{ij} = a_{ij} - a_i\, a_j,$$
$$C_{ijk} = a_{ijk} - a_{ij}\, a_k - a_{ik}\, a_j - a_{jk}\, a_i + 2 a_i\, a_j\, a_k$$
$$C_{ijkl} = a_{ijkl} - a_{ijk}\, a_l - a_{ijl}\, a_k - a_{ikl}\, a_j - a_{jkl}\, a_i$$
$$- a_{ij}\, a_{kl} - a_{ik}\, a_{jl} - a_{il}\, a_{jk}$$
$$+ 2 a_{ij}\, a_k\, a_l + 2 a_{ik}\, a_j\, a_l + 2 a_{il}\, a_j\, a_k$$
$$+ 2 a_{kl}\, a_i\, a_j + 2 a_{jl}\, a_i\, a_k + 2 a_{jk}\, a_i\, a_l - 6 a_i\, a_j\, a_k\, a_l,$$

dont on imagine aisément la généralisation pour un nombre quelconque d'indices. Les termes qui ne comportent qu'un seul facteur algébrique ont le signe $+$, ceux qui en ont deux le signe $-$, ceux qui en ont trois le signe $+$, et ainsi de suite. Les facteurs numériques sont successivement :

$$0\,! \quad 1\,! \quad 2\,! \quad 3\,! \ldots$$

On vérifiera alors aisément les formules suivantes :

$$a_{12} = C_1\, a_2 + C_{12} \tag{2}$$
$$a_{123} = C_1\, a_{23} + C_{12}\, a_3 + C_{13}\, a_2 + C_{123}$$
$$a_{1234} = C_1\, a_{234} + C_{12}\, a_{34} + C_{13}\, a_{24} + C_{14}\, a_{23}$$
$$+ C_{123}\, a_4 + C_{124}\, a_3 + C_{134}\, a_2 + C_{1234}$$
$$a_{12\ldots N} = C_1\, a_{23\ldots N} + \sum C_{12}\, a_{34\ldots N}$$
$$+ \sum\sum C_{123}\, a_{45\ldots N} + \ldots + C_{123\ldots N}. \tag{3}$$

Dans la dernière équation, la somme simple comporte $N-1$ termes où le rôle de l'indice 2 est joué successivement par les indices $3, 4, \ldots N$. La somme suivante comporte $\frac{1}{2} N(N-1)$ termes où le rôle des indices 2 et 3 est joué successivement par tous les autres couples distincts que l'on peut prendre dans la suite $2, 3, \ldots N$. Et ainsi de suite.

Ces formules, établies pour des nombres, restent valables s'il s'agit d'opérateurs, pourvu que ceux-ci commutent lorsqu'ils ne comprennent aucun indice en commun. Par exemple, nous supposons que

$$a_{123} \quad \text{commute avec} \quad a_{56}$$

mais nous n'avons pas besoin de supposer que

$$a_{12} \quad \text{commute avec} \quad a_{178}.$$

Les définitions (1) et la relation (3) sont exploitées dans le paragraphe suivant.

III. **Développement de l'opérateur densité.** — Le système étudié contient N particules identiques. Son hamiltonien s'écrit :

$$H = H_1 + H_2 + \ldots + H_i + \ldots + H_N + W_{12} + W_{13}$$
$$+ \ldots + W_{ij} + \ldots + W_{(N-1)N}.$$

Il comprend donc des termes relatifs à une particule isolée et des termes d'interaction entre les particules prises deux à deux. La généralité de ce qui suit ne serait pas changée s'il existait aussi des termes liant les particules trois à trois, du type

$$W_{ijk}$$

ou quatre à quatre, par exemple, du type

$$W_{ijkl}.$$

Nous désignerons par H_{12} l'hamiltonien qu'aurait le système s'il ne comprenait que les particules 1 et 2

$$H_{12} = H_1 + H_2 + W_{12}.$$

Nous définirons de même H_{123}

$$H_{123} = H_1 + H_2 + H_3 + W_{12} + W_{13} + W_{23}, \text{ etc.}$$

Le système est enfermé dans un thermostat ; son état est décrit par l'opérateur de Boltzmann :

$$D_N = \frac{1}{N!}\, \Gamma_N\, B_{12\ldots N}\, e^{-\beta H}. \tag{4}$$

Γ_N est un facteur de normalisation. $B_{12\ldots N}$ est la somme de toutes les permutations possibles des N particules, avec le signe $+$ pour les permutations paires et le signe $\pm$ pour les permutations impaires, le signe $+$ convenant au cas des bosons et le signe $-$ au cas des fermions. On posera :

$$\varepsilon = \pm 1.$$

Il est commode de pouvoir calculer $B_{12\ldots N}$ par récurrence :

$$B_{12\ldots N} \tag{5}$$
$$= (1 + \varepsilon P_{12} + \varepsilon P_{13} + \ldots + \varepsilon P_{1j} + \ldots + \varepsilon P_{1N}) B_{23\ldots N}.$$

P_{ij} étant l'opérateur de transposition qui permute seulement les particules i et j. En outre, on note que :

$$B_1 = 1,$$
$$B_{12} = 1 + \varepsilon P_{12}.$$

Il est essentiel d'introduire explicitement $B_{12\ldots N}$ dans la définition de l'opérateur densité afin que la suite des fonctions orthonormées de référence ne comporte aucune condition de symétrie : toutes les conditions de symétrie sont contenues dans l'opérateur B.

Posons maintenant :

$$A_i = e^{-\beta H_i}, \qquad A_{ij} = e^{-\beta H_{ij}},$$
$$A_{ijk} = e^{-\beta H_{ijk}}, \ldots, A_{12\ldots N} = e^{-\beta H}; \tag{6}$$
$$a_i = A_i, \qquad a_{ij} = B_{ij} A_{ij},$$
$$a_{ijk} = B_{ijk} A_{ijk}, \ldots, a_{12\ldots N} = B_{12\ldots N} A_{12\ldots N} \tag{7}$$

Quant aux grandeurs C, elles conservent leur définition. La formule (3) s'applique. Elle fournit le développement cherché de D_N. On introduit ce développement dans l'expression de l'opérateur densité simple :

$$\mu_{N1} = N T_{23\ldots N} D_N.$$

Il vient donc, compte tenu maintenant de l'équivalence des différents termes de chaque somme :

$$\frac{(N-1)!}{\Gamma_N} \mu_{N1} = C_1 T_{23\ldots N} a_{23\ldots N}$$
$$+ (N-1) T_2 C_{12} T_{34\ldots N} a_{34\ldots N}$$
$$+ \frac{1}{2}(N-1)(N-2) T_{23} C_{123} T_{45\ldots N} a_{45\ldots N} + \ldots \tag{8}$$

Ce calcul est possible grâce à la nature des fonctions propres qui permet le calcul aisé des traces partielles. Par exemple :

$$T_{34\ldots N} C_{12} a_{34\ldots N} = C_{12} T_{34\ldots N} a_{34\ldots N}.$$

Le résultat (8), encore trop compliqué, se simplifie en supposant que maintenant le système est ouvert. Le thermostat est constitué par un immense réservoir de particules du type envisagé, qui communique avec le système étudié. La probabilité que ce dernier contienne N particules est maintenant :

$$\Pi_N = \frac{z^N}{\Xi \Gamma_N}, \tag{9}$$

où z est l'activité et Ξ un facteur de normalisation. Dans le système ouvert, l'opérateur densité à une particule est une moyenne qui s'obtient en pondérant par π_N les opérateurs densités μ_{N1} :

$$\mu_1 = \sum \Pi_N \mu_{N1}. \tag{10}$$

Ce calcul donne finalement l'expression cherchée :

$$\mu_1 = z C_1 + z^2 T_2 C_{12} + \frac{1}{2} z^3 T_{23} C_{123}$$
$$+ \frac{1}{6} z^4 T_{234} C_{1234} + \ldots \tag{11}$$

On obtient un développement en série entière par rapport à z. C'est la généralisation évidente du développement classique sur le même sujet.

IV. **L'opérateur densité double.** — Il s'agit de l'opérateur μ_{12} défini au mémoire [1]. Il nécessite un développement nouveau de l'opérateur D_N. La formule (6) faisait jouer un rôle particulier à la particule 1. Il faut maintenant mettre en évidence le couple 1-2. On pose :

$$C'_{12} = a_{12}$$
$$C'_{123} = a_{123} - a_{12} a_3 \tag{12}$$
$$C'_{1234} = a_{1234} - a_{123} a_4 - a_{124} a_3 - a_{12} a_{34} + 2 a_{12} a_3 a_4$$
$$\ldots;$$

la même règle que précédemment s'appliquant sur les signes et les facteurs numériques et étant entendu que le couple 1-2 n'est jamais séparé entre deux facteurs distincts. Maintenant :

$$a_{12\ldots N} = C'_{12} a_{34\ldots N} + \sum C'_{123} a_{45\ldots N}$$
$$+ \sum\sum C'_{1234} a_{56\ldots N} + \ldots. \tag{13}$$

On conserve aux a les définitions (7). Le développement (13) conduit, après les mêmes transformations qu'au paragraphe précédent, à l'expression suivante de l'opérateur densité à deux particules :

$$\mu_{12} = z^2 C'_{12} + z^3 T_3 C'_{123} + \frac{1}{2} z^4 T_{34} C'_{1234} + \ldots. \tag{14}$$

V. **La suite du programme.** — Nos raisonnements ont supposé successivement que le système étudié était un système thermodynamique fermé et plongé dans un thermostat puis un système thermodynamique ouvert, c'est-à-dire qu'alors le thermostat est capable de délivrer au système étudié, à travers une paroi semi-perméable, des particules de l'espèce désirée. Ces dispositions, passablement artificielles, sont commodes pour l'étude de l'équilibre thermodynamique. Ce que nous allons imaginer maintenant est tout aussi artificiel, mais mieux adapté à notre objet. Nous supposerons donc que le système est indéfini, le système s'étend à perte de vue. Même si les particules s'agglomèrent quelque part, dans un léger creux de potentiel, pour former une phase dense, un liquide par exemple, on en trouve à toute distance, plus ou moins raréfiées suivant les circonstances. On ne précise pas si le nombre total des particules est fini ou infini : il pourrait arriver

encore que le milieu soit indéfiniment homogène. Le système constitue son propre thermostat.

On conçoit que les formules (11) et (14) s'appliquent encore au cas d'un tel système, mais les opérateurs A_1, A_{12}, A_{123}, ... ont maintenant un spectre continu — non pas nécessairement totalement continu. L'intérêt d'une telle situation est que nous pourrons profiter maintenant des propriétés de l'opérateur de diffusion.

Considérons d'abord un système ne contenant que deux particules. L'opérateur de diffusion est la limite suivante, si elle existe :

$$\Omega_{12} = \lim_{t=\infty} \exp.\left(-i\frac{H_{12}}{\hbar}t\right)\exp.\left(i\frac{H_1+H_2}{\hbar}t\right). \quad (15)$$

Cette limite n'existe pas pour n'importe quelle loi de force. Jauch et Zinnes [7] ont précisé les cas favorables à propos d'une simple force centrale. Nous nous plaçons ici dans le cas où une telle limite existe. Nous supposerons de plus que l'opérateur Ω est unitaire : ceci a lieu si les opérateurs $H_1 + H_2$ et H_{12} ont le même spectre. Nous laisserons entièrement de côté les généralisations que pourrait imposer le cas général. L'opérateur unitaire Ω_{12} transforme les fonctions propres de $H_1 + H_2$ en fonctions propres de $H_1 + H_2 + W_{12}$ en conservant la norme et l'énergie. Il en résulte la relation suivante :

$$\exp[-\beta(H_{12})] = \Omega_{12}\exp[-\beta(H_1+H_2)]\,\Omega_{12}^{-1}, \quad (16)$$

ou, avec nos notations :

$$A_{12} = \Omega_{12}A_2A_1\Omega_{12}^{-1}. \quad (17)$$

En nous limitant aux termes en z^2 — ce qui suppose qu'il s'agit d'un milieu peu dense, d'un gaz — il vient d'après (11), (14) et (17) :

$$\mu_1 = zA_1 + z^2 T_2(B_{12}\Omega_{12}A_1A_2\Omega_{12}^{-1} - A_1A_2), \quad (18)$$

$$\mu_{12} = z^2 B_{12}\Omega_{12}A_2A_1\Omega_{12}^{-1}. \quad (19)$$

A la même approximation, on résout la première équation par rapport à zA :

$$zA_1 = \mu_1 - T_2(B_{12}\Omega_{12}\mu_1\mu_2\Omega_{12}^{-1} - \mu_1\mu_2), \quad (20)$$

et on élimine la même quantité dans la seconde :

$$\mu_{12} = B_{12}\Omega_{12}\mu_1\mu_2\Omega_{12}^{-1}. \quad (21)$$

Dans la limite de l'approximation, les deux formules précédentes réalisent le programme proposé. L'activité et la température ne figurent qu'au premier membre de (20). Quant à la formule (21), qui exprime les corrélations, elle ne contient aucun paramètre thermodynamique. La généralisation de cette procédure ne comporte formellement aucune difficulté si on suppose qu'il existe des limites Ω_{123}, Ω_{1234}, ... qui généralisent Ω_{12}.

Dans le calcul de la trace T_2 il y a certainement intérêt à couvrir le terme $\mu_1\mu_2$ par l'opérateur B_{12}. On écrira :

$$T_2(B_{12}\Omega_{12}\mu_1\mu_2\Omega_{12}^{-1} - \mu_1\mu_2)$$
$$= T_2B_{12}(\Omega_{12}\mu_1\mu_2\Omega_{12}^{-1} - \mu_1\mu_2) + \varepsilon T_2P_{12}\mu_1\mu_2. \quad (22)$$

Mais

$$T_2P_{12}\mu_2\mu_1 = \mu_1^2.$$

On écrira donc

$$zA_1 = \mu_1 - \varepsilon\mu_1^2 - T_2B_{12}(\Omega_{12}\mu_1\mu_2\Omega_{12}^{-1} - \mu_1\mu_2). \quad (23)$$

On comprend qu'en opérant de même avec les termes d'ordre supérieur, on puisse faire paraître

$$\mu_1 - \varepsilon\mu_1^2 + \mu_1^3 - \varepsilon\mu_1^4 + \dots,$$

c'est-à-dire le développement de

$$\frac{\mu_1}{1+\varepsilon\mu_1}.$$

C'est tout ce qu'on trouverait en l'absence de toute interaction. On retrouve aussi correctement les formules relatives aux particules libres. Ce genre de transformations, qui assure probablement une convergence meilleure, fera l'objet d'études ultérieures.

VI. Équilibre et régime variable.

— Il est remarquable que la formule (21) s'applique aussi en régime variable. Nous reproduisons ici pour la commodité l'essentiel d'une note sur ce sujet [8] : en régime variable, les opérateurs densités μ évoluent suivant les équations de Born et Green :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mu_1 = H_1\mu_1 - \mu_1H_1 + T_2(W_{12}\mu_{12} - \mu_{12}W_{12}), \quad (24)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mu_{12} = H_{12}\mu_{12} - \mu_{12}H_{12}$$
$$+ T_3[(W_{13}+W_{23})\mu_{123} - \mu_{123}(W_{13}+W_{23})].$$

On suppose que les interactions sont à courte portée. Il en résulte, parce que la densité est modérée, que les traces T_2 ou T_3, sont relativement peu importantes. Négligeons-les donc en première approximation. Posons :

$$U_1 = \exp\left(-i\frac{H_1}{\hbar}t\right), \qquad U_{12} = \exp\left(-i\frac{H_{12}}{\hbar}t\right).$$

Il vient

$$\mu_1(t) \approx U_1\mu_1(0)U_1^{-1},$$

$$\mu_{12}(t) \approx U_{12}\mu_{12}(0)U_{12}^{-1}.$$

Nous formulons maintenant l'hypothèse ici fondamentale qu'il n'y a aucune corrélation entre les particules à l'instant $t = 0$ ou du moins qu'il n'y a pas d'autre corrélation que celle imposée par

la nature des particules, bosons ou fermions. Cette hypothèse s'écrit :

$$\mu_{12}(0) = B_{12}\,\mu_1(0)\,\mu_2(0). \qquad (25)$$

Il nous est alors possible d'exprimer $\mu_{12}(t)$ en fonction de $\mu_1(t)$ et de $\mu_2(t)$:

$$\mu_{12}(t) \approx U_{12}\,U_1^{-1}\,U_2^{-1}\,B_{12}\,\mu_1(t)\,\mu_2(t)\,U_1\,U_2\,U_{12}^{-1}.$$

Nous supposerons encore ici que l'opérateur

$$U_{12}\,U_1^{-1}\,U_2^{-1}$$

tend vers une limite quand le temps t est suffisamment grand. Le système doit être indéfini. Cette limite est Ω. Notre résultat s'écrit :

$$\mu_{12} = B_{12}\,\Omega_{12}\,\mu_1\,\mu_2\,\Omega_{12}^{\dagger}. \qquad (26)$$

Dans le cas d'un gaz peu dense, ce résultat est assez précis pour être incorporé dans le terme de rencontre de l'équation (1). On obtient une généralisation quantique de l'équation de Boltzmann :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\mu_1 = H_1\,\mu_1 - \mu_1\,H_1$$
$$+ T_2\,B_{12}[W_{12}\,\Omega_{12}\,\mu_1\,\mu_2\,\Omega_{12}^{\dagger} - \Omega_{12}\,\mu_1\,\mu_2\,\Omega_{12}^{\dagger}\,W_{12}]. \qquad (27)$$

La déduction repose sur une hypothèse de chaos moléculaire : cette hypothèse est exprimée par l'équation (25). Ici cette hypothèse n'est demandée que pour l'instant initial, contrairement à ce qui a lieu dans le cas du traitement classique habituel de l'équation de Boltzmann.

Les corrélations s'expriment donc par la même relation en régime d'équilibre thermique (formule (21)) et en régime variable (formule (26)) lorsque l'opérateur Ω est unitaire puisque alors :

$$\Omega^{-1} = \Omega^{\dagger}.$$

Une question se pose alors : la formule statique (21) complétée par les termes d'ordre supérieur s'applique-t-elle encore aux régimes variables ? Cette généralisation, si elle était justifiée, présenterait un intérêt évident. Cette généralisation ne saurait s'appliquer, bien entendu, qu'à des systèmes organisés depuis fort longtemps et à peu près abandonnés à eux-mêmes, c'est-à-dire peu perturbés de l'extérieur.

L'auteur remercie M. C. Bloch d'utiles remarques.

Manuscrit reçu le 25 mars 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Yvon (J.), *Nuclear Physics*, 1957, **4**, 1.
[2] Lee (T. D.) et Yang (C. N.), *Phys. Rev.*, 1959, **113**, 1165.
[3] Pais et Uhlenbeck (G. F.), *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 250.
[4] Bloch (C.) et De Dominicis (C.), *Nuclear Physics*, 1959, **10**, 181.
[5] Balian (R.) et De Dominicis (C.), *Nuclear Physics*, à paraître.
[6] Kahn (B.) et Uhlenbeck (G. E.), *Physica*, 1938, **5**, 399.
[7] Jauch (J. M.) et Zinnes (I. I.), *Nuovo Cimento*, 1959, **11**, 553.
[8] Yvon (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2850.

L'EFFET PHOTOVOLTAIQUE DE SURFACE DANS LE SILICIUM ET SON APPLICATION A LA MESURE DE LA DURÉE DE VIE DES PORTEURS MINORITAIRES

Par Mlle Andrée QUILLIET et M. Peter GOSAR (*)
Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, à Bellevue.

Résumé. — On a vérifié expérimentalement sur des échantillons de silicium une relation prévue par l'étude théorique : pour chaque longueur d'onde l'effet photovoltaïque de surface est proportionnel à $KL/(1 + KL)$, où K représente le coefficient d'absorption correspondant, et L la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans l'échantillon.

La relation étant vérifiée dans un petit intervalle de longueur d'onde dans les conditions expérimentales utilisées, on a pu déterminer des valeurs de la durée de vie des porteurs minoritaires en accord satisfaisant avec les résultats de la méthode de Valdes.

Abstract. — An experimental verification of a relation predicted by theory was made on silicon samples : at each wavelength, the surface photovoltaic effect is proportional to $KL/(1 + KL)$, where K is the corresponding absorption coefficient, and L the diffusion length of minority carriers in the sample.

The relation being shown valid in a small wavelength range, values of the minority carrier lifetime could be determined, and these were in good agreement with the results given by the method of Valdes.

Introduction. — Une différence de potentiel, φ, existe généralement entre la surface d'un semiconducteur et son intérieur (*fig.* 1), due à des niveaux d'énergie supplémentaires localisés à la surface. Lorsque l'on éclaire la surface du semi-

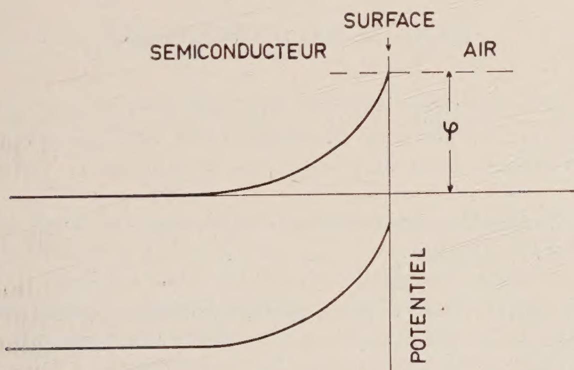


Fig. 1. — Variation du potentiel au voisinage de la surface d'un semi-conducteur.

conducteur, φ diminue, et cette variation, appelée effet photovoltaïque de surface [1], [2], [3], dépend de la longueur d'onde de la lumière et s'exprime en fonction du coefficient d'absorption, de la durée de vie des porteurs minoritaires et de la vitesse de recombinaison en surface.

Nous donnons ci-après une étude expérimentale du phénomène et son application à la détermination de la durée de vie dans le silicium.

(*) Institut « J. Stefan », Ljubljana, Yougoslavie.

PRINCIPE DE LA MESURE

1° **Expression de la variation de φ.** — La densité de charge superficielle, σ, est fonction de la différence de potentiel, φ, du facteur de dopage, $\delta = p_0/n_i$, (p_0 étant la concentration des porteurs minoritaires, n_i celle des porteurs majoritaires, dans un échantillon de type n, pour fixer les idées) et du facteur d'injection, $\alpha = \Delta p/n_i$, (Δp étant l'accroissement de la concentration des porteurs minoritaires dû à l'éclairement) :

$$\sigma = F(\varphi, \delta, \alpha).$$

Lorsque la surface est éclairée pendant un temps assez court, on peut considérer la densité de charge superficielle comme constante, et la différence de potentiel de surface φ_0 prend une valeur φ telle que :

$$F(\varphi_0, \delta, O) = F(\varphi, \delta, \alpha).$$

Si l'éclairage n'est pas trop intense, on peut admettre que φ est une fonction linéaire de α :

$$\varphi - \varphi_0 = k'.\alpha = k.\Delta p. \quad (1)$$

2° **Mise en évidence de la variation de φ.** — La méthode de mesure utilise un contact capacitif avec l'échantillon (*fig.* 2). La différence de potentiel alternative apparaissant aux bornes du condensateur ainsi constitué et soumis à un éclairement périodique permet de déterminer $\varphi - \varphi_0$.

Pour que la lumière puisse atteindre la surface du semiconducteur, le diélectrique et l'électrode doivent être transparents. Cette dernière est une

plaque métallique perforée. Le schéma de montage est celui de la figure 2. L'ensemble est placé derrière la fente de sortie d'un spectromètre Perkin-Elmer modèle 112 à simple faisceau et reçoit un signal lumineux modulé à 13 c/s. Une lampe élec-

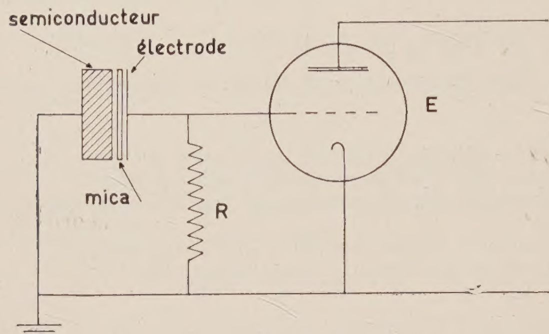


Fig. 2. — Schéma du montage.

tromètre E adapte l'impédance ($R = 10^{13}$ ohms à l'entrée, 20 000 ohms à la sortie). Le signal est reçu par l'amplificateur Perkin-Elmer modèle 81.

L'emploi d'une plaque perforée a un inconvénient : des portions de l'échantillon ne sont pas éclairées et, en l'absence de diffusion, on observerait un effet très petit. Mais on peut obtenir un effet photovoltaïque important lorsque la distance et le diamètre des trous sont de l'ordre de la longueur de diffusion. Cette méthode ne s'applique donc qu'aux cristaux de longue durée de vie. Il peut être utile d'augmenter la couche d'inversion par des traitements chimiques ; il faut éviter les surfaces polies mécaniquement et il est nécessaire de décaper chimiquement juste avant la mesure. Il est également utile de réduire au maximum l'épaisseur du diélectrique.

3° Calcul de l'accroissement de concentration des porteurs minoritaires créés par la lumière. — La tension photovoltaïque de surface est, d'après l'équation (1), proportionnelle à l'augmentation totale de concentration des porteurs minoritaires au voisinage de la surface, Δp. La condition de continuité, exprimant la relation entre la diffusion, la recombinaison et la génération optique des porteurs minoritaires, est :

$$D.\frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{p}{\tau} = -P(\lambda).K.e^{-Kx}, \qquad (2)$$

K est le coefficient d'absorption, p est l'augmentation de concentration des porteurs minoritaires à la distance x de la surface, D la constante de diffusion, τ la durée de vie. $P(\lambda)$ est le nombre de paires électron-trou créées par la lumière de longueur d'onde λ. Le rendement quantique étant égal à un, $P(\lambda)$ est égal au nombre de photons absorbés.

T. S. Moss [4] a donné la solution de l'équation (2) en tenant compte de la recombinaison en surface, s, supposée faible. Dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est grande devant la longueur de diffusion, l'accroissement total de concentration des porteurs est :

$$\Delta p = \frac{P(\lambda)}{s}.\frac{\tau s}{L + \tau.s}.\frac{KL}{1 + KL}, \qquad (3)$$

(L : longueur de diffusion des porteurs minoritaires).

Posons :

$$y = \frac{\varphi - \varphi_0}{P(\lambda)} = A.\frac{KL}{1 + KL},$$

Ici A est une constante indépendante de λ.

On peut donc déterminer L par la formule :

$$y/K = -Ly + A, \qquad (4)$$

et par suite, τ, puisque

$$\tau = L^2/D. \qquad (5)$$

4° Détermination du coefficient d'absorption. — Les valeurs de K sont déterminées sur une courbe d'absorption calculée point par point à partir des facteurs de transmission T et de réflexion R, mesurés sur un échantillon d'épaisseur connue d ; nous avons utilisé la formule approchée suivante :

$$T = (1 - R)^2.\exp(-Kd).$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Des mesures ont été effectuées sur cinq plaquettes de silicium monocristallin dont les caractéristiques sont données dans le tableau 1.

1° Détails opératoires. — La source était un élément Globar.

Suivant l'amplitude (variable avec l'échantillon) du signal obtenu, on a utilisé diverses ouvertures de la fente d'entrée du spectromètre, correspondant à différentes largeurs de fente spectrale. Celles-ci sont données dans le tableau I.

Deux plaques perforées en cuivre ont été utilisées. La plaque I, transparente à 36 %, portait des trous de diamètre moyen 0,15 cm, distants de 0,125 cm. La plaque II, transparente à 25 %, portait des trous de diamètre moyen 0,045 cm, distants de 0,065 cm. Entre l'échantillon et la plaque perforée était insérée une feuille de mica d'une épaisseur de 10 microns.

2° Variation spectrale de l'effet photovoltaïque de surface et du coefficient d'absorption. — Le signal photovoltaïque a été enregistré en fonction de la longueur d'onde. La figure 3 le représente sous forme de courbes normalisées pour un nombre

TABLEAU I

N°	Réf.	Type	Épaisseur d(cm)	Résistivité ρ(Ω.cm)	Durée de vie Valdes (μs)	Plaque	Δλ(μ)	Durée de vie mesurée (μs)
1	a	p	0,052	75	0,7	I	0,11	0,66
2	FZ	p	0,161	72,6	24,0	I	0,11	24,6
3	DV4	p	0,035	0,5	3,5	II	0,08	3,0
4	DV6	n	0,034	0,4	—	II	0,05	26,4
5	»	»	»	»	»	II	0,03	27,8
6	DV7	n	0,052	0,4	7,8	II	0,08	8,5

de photons incidents constant. Des courbes d'absorption ont été tracées pour les diverses ouvertures de fente. Ces courbes diffèrent légèrement

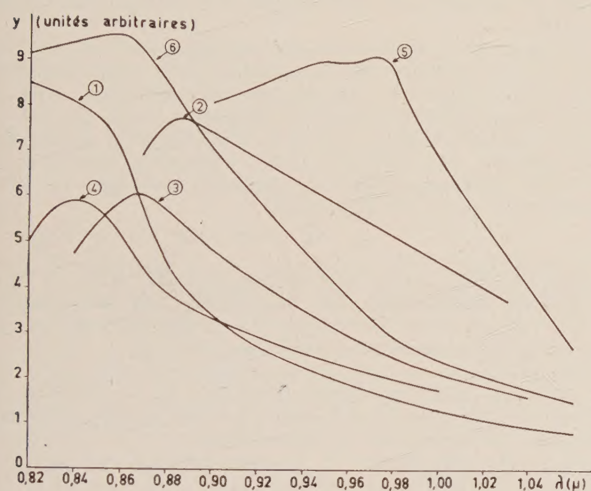


Fig. 3. — Courbes de réponse spectrale de l'effet photovoltaïque de surface pour un nombre de photons incidents constant.

entre elles et se rapprochent, pour les fentes les plus étroites, de la courbe publiée par Fan [5].

3° Détermination de la durée de vie. — A partir des données précédentes, on a construit point par point les courbes représentant y/K en fonction de y (*fig.* 4). D'après l'équation (4), ces courbes doivent être des droites. De leur pente, on déduit L, puis la durée de vie τ au moyen de la formule (6), en prenant $D = 38$ cm²/sec ou $D = 13$ cm²/sec pour le silicium de type p ou n, respectivement.

4° Discussion des résultats et conclusion. — Nous constatons un bon accord entre la valeur donnée par la méthode de Valdes et celle que nous obtenons par l'analyse des courbes de la figure 4. La précision de nos mesures peut être estimée entre 10 % et 25 % selon la valeur de τ.

Toutefois, les portions linéaires des courbes de la figure 4 ne correspondent qu'à un domaine de longueur d'onde limité, dans lequel les signaux photovoltaïques mesurés sont en bon accord avec les prévisions théoriques. Pour les longueurs d'onde

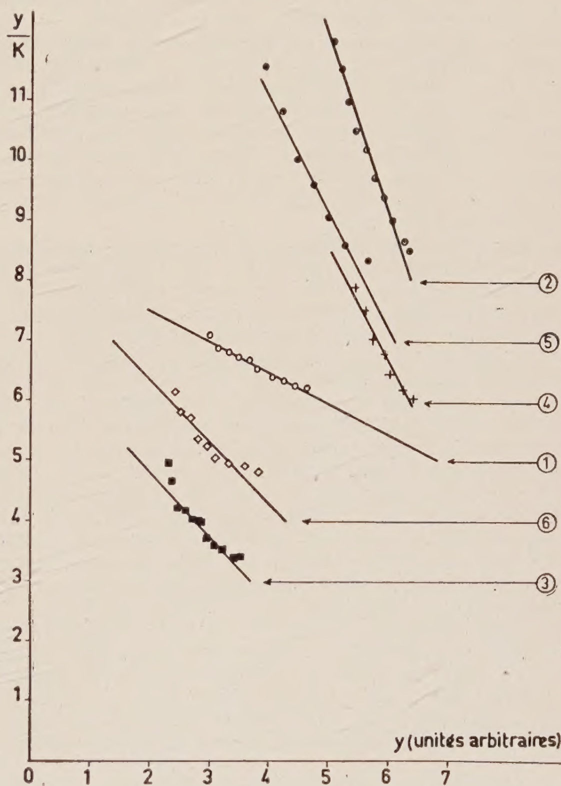


Fig. 4. — Pentes des droites y/K.

plus grandes ou plus petites, la précision devient mauvaise et les résultats s'écartent notablement de la théorie : les valeurs expérimentales de y/K ne varient plus linéairement avec y (cf. par exemple courbe 3, *figure* 4).

On améliorerait la précision de la mesure en choisissant le meilleur compromis possible entre deux exigences contradictoires : haute résolution et signal intense.

Dans ce but il faudrait diminuer la fente d'entrée, utiliser une plaque à trous nombreux

et rapprochés, ou une couche métallique semi-transparente, et rendre éventuellement plus sensible le système d'amplification du signal. Des durées de vie de l'ordre de 0,1 μs sont certainement mesurables.

Manuscrit reçu le 11 avril 1960.

RÉFÉRENCES

[1] Johnson (E. O.), *J. Appl. Physics*, 1957, **28**, n° 11, 1349.
[2] Garrett (C. G. B.), Brattain (W. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 376.
[3] Gosar (P.), *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 3139.
[4] Moss (T. S.), « Optical Properties of Semiconductors », London, Butterworths Scientific Publications, 1959, 56.
[5] Fan (H. Y.), Shepherd (M. L.), Spitzer (W.), « Photoconductivity Conférence », 1954, New-York John Wiley Sons, Inc., p. 184.
[6] Valdes (L. B.), *Proc. Inst. Rad. Engrs*, 1952, **40**, 1420.

REVUE DES LIVRES

Arzeliès (H.), avec la collaboration de Mendez (R.), **La dynamique relativiste et ses applications. II. Problèmes de mouvement en dynamique du point faiblement accéléré.** Un vol. de 451 p., 16 × 25, avec 187 fig. — Gauthiers-Villars, Paris, 1958, prix 60 NF.

Les fascicules successifs des *Études relativistes* de H. Arzeliès sont appelés à faire autorité auprès de nombreux techniciens utilisateurs de la Théorie, à avoir aussi la meilleure influence sur les nombreux esprits réfractaires aux exposés abstraits mais désireux pourtant de comprendre sans contre-sens.

Le but général et le résumé du contenu de ce très beau livre sont excellemment présentés par l'auteur lui-même en les termes que voici : « Le présent volume désire fournir l'équivalent relativiste de nombreux ouvrages traitant de la dynamique du point. Il contient l'étude détaillée d'un certain nombre de mouvements qui se retrouvent fréquemment dans les applications. Je réserve les accélérateurs de particules et l'optique corpusculaire pour des fascicules ultérieurs. De nombreux problèmes de mouvements relativistes ont fait l'objet d'articles, mais un exposé d'ensemble substantiel n'existe pas encore. Les utilisateurs ont cependant besoin d'un tel exposé. L'ouvrage s'adresse surtout aux physiciens et aux ingénieurs. Mais comme je me suis placé à un point de vue général, je traite parfois des questions dont je ne vois pas actuellement d'applications. Elles ont l'avantage de se ramener aux quadratures et constituent d'excellents exercices. »

D'accord avec nous-même, H. Arzeliès considère que la définition générale de la force en Relativité est isomorphe à celle qu'enseigne l'Électromagnétisme (force de Coulomb + force de Laplace). Ceci étant, il développe systématiquement des méthodes de calcul générales permettant de traiter les diverses classes de problèmes pratiquement utiles : champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ constants et uniformes, puis variables dans l'espace seul (avec nombreuses applications : forces centrales et focalisation, rayons cosmiques et aurores boréales, effet corona, précession de Larmor, oscillateur harmonique, magnétron); champ $\vec{E}$ dépendant du temps ou de la vitesse ; engins à réaction, astronautique ; chocs de particules relativistes (élastiques ou inélastiques) ; notion d'antiparticule selon Stueckelberg-Feynman.

La proposition de M. H. Arzeliès relativement au formalisme 4-dimensionnel est connue, et parfaitement logique étant donné le but qu'il vise. Voici comment il la définit lui-même : « (le formalisme 4-dimensionnel) est très peu utilisé et j'en donne seulement deux exemples. Aucun technicien ne l'emploie. Très intéressant pour les questions épidémologiques et pour certaines théories générales, il n'est qu'une gêne en cinématique et en dynamique (appliquées) ».

Si, pour finir, nous louons la clarté du texte et des calculs, l'abondance de diagrammes très soigneusement exécutés, le piquant d'une langue intéressante et vivante et le charme de préfaces « à la Bouasse » (mais de plus de portée philosophique), c'est afin d'inciter tout technicien electronique ou nucléaire, tout « honnête homme », à prendre connaissance de ce magistral ouvrage, en tout point digne des deux précédents.

O. Costa de Beauregard.

Arzeliès (H.), avec la collaboration de Henry (J.), **Milieux conducteurs ou polarisables en mouvement.** Un vol. de xliv + 347 p. (16 × 25) avec 86 fig. — Gauthier-Villars, Paris, 1959, prix 58 NF.

Ce quatrième volume de l'encyclopédie relativiste de H. Arzeliès est le très digne successeur des précédents ; il se trouve être aussi le successeur de *l'électrodynamique des corps en mouvement* de H. Minkowski.

M. H. Arzeliès montre à plusieurs reprises que les problèmes d'électrodynamique caractérisés par son titre ne peuvent même pas être correctement *posés* sans un recours explicite aux principes de la Relativité restreinte (voir par ex. p. 88-89) ou de la Relativité générale (voir la 2e partie). Il montre aussi que, contrairement au sentiment répandu, la théorie correcte, et toujours subtile, des effets Cullwick, Rowland, Crémieu-Pender, Wilson, Rœntgen-Eichenwald, n'était pas toujours acquise avant sa propre intervention. Il attire l'attention sur le fait que les nouveaux matériaux magnétiquement ou électriquement polarisables dont on dispose aujourd'hui permettraient de pousser ces expériences macroscopiques beaucoup plus loin qu'on ne l'a fait encore. En bref, et contrairement à ce qu'on croirait à première vue, il reste là des recherches à faire soit théoriques, soit expérimentales.

Et l'on découvre, en suivant les raisonnements et les calculs de M. H. Arzeliès, que l'électrodynamique des corps en mouvement constitue une mine quasi inépuisable de problèmes de deuxième ou de troisième cycles.... Parmi ceux qu'il s'est attaché à traiter, citons au hasard celui de l'aimant sphérique ou cylindrique en rotation uniforme.

Plusieurs appendices mathématiques (calcul tensoriel, fonctions spéciales) ou physiques (grandeurs et unités) ainsi que des index d'auteurs et de notations complètent cet ouvrage magistral.

Comme dans ses trois précédents ouvrages, l'auteur donne une bibliographie abondante des sujets traités. L'on reste émerveillé de l'étendue de son information de première main, tout autant que de la lucide rigueur avec laquelle il fouille les problèmes jusqu'au tuf.

O. Costa de Beauregard.

NORMALISATION UNIFORME DES ONDES PLANES DE SPIN 1/2 SOUS LES OPÉRATIONS D'INVERSION

Par K. H. TZOU,
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Résumé. — On examine la possibilité d'une normalisation uniforme des ondes planes monochromatiques par rapport aux opérations d'inversion. On démontre que de telle normalisation est réalisable pour chacune des huit inversions unitaires, mais non pour les inversions antiunitaires, sauf C et PTM. Une normalisation uniforme est même possible pour plusieurs inversions simultanément, en particulier pour les quatre opérations CPT, M, CT, PM. Grâce à l'existence de normalisation uniforme des ondes planes pour les inversions unitaires, on trouve enfin des opérateurs du champ spinoriel qui sont invariants par rapport à ces inversions, notamment à CPT, M, CT, PM.

Abstract. — The possibility of a uniform normalization of monochromatic plane waves is examined with respect to inversion operations. It is shown that such a normalization is realizable for each of the eight unitary inversions, but not for the anti-unitary ones, except C and PTM. A uniform normalization is even possible for many inversions simultaneously, in particular for the four operations CPT, M, CT, PM. Owing to the existence of uniform normalization of plane waves with respect to unitary inversions, we find finally spinor field operators which are invariant under these inversions, especially under CPT, M, CT, PM.

1. Introduction. — Le champ de spin 1/2 étant une théorie fondamentale en physique des particules élémentaires, nous nous sommes beaucoup intéressés à sa structure interne vis-à-vis du groupe de Lorentz L et plus particulièrement du groupe de symétrie composé d'inversions de la charge C, de l'espace P, du temps T et de la masse M, groupe d'inversion à seize éléments (opérations d'inversion) :

$$\{ I, P, T, PT, C, CP, CT, CPT, M, PM, TM, PTM, CM, CPM, CTM, CPTM \}.$$

Dans des articles précédents [1], [2], [3], nous avons établi, entre états propres d'une particule de spin 1/2, toutes les relations engendrées par les opérations de ces groupes, en particulier par celles du groupe d'inversion. A ce sujet, nous avons étudié comme exemples les ondes planes monochromatiques, les ondes sphériques et le problème de force centrale.

Dans ces études antérieures, nous n'avons considéré, entre états propres, que les relations qualitatives sous les opérations L, C, P, T, M. Ces relations n'ont été précisées qu'en ce qui concerne les constantes de mouvement, soit les nombres quantiques des états propres considérés. Nous n'avons pas donné des relations précises des fonctions propres elles-mêmes, qui n'ont été identifiées sous les inversions qu'aux constantes de normalisation près.

En relation avec une étude sur la forme particulière $V - A$ des interactions faibles des fermions [4], nous avons proposé des interactions apparemment non locales qui se réalisent par « images d'inversion » par rapport à certaines opérations d'inversion, notamment CPT et M [5] ou PM et CT [6]. A ce sujet, nous devons bien préciser les relations exactes entre fonctions propres sous l'opération de ces inversions. Nous nous intéressons surtout à la possibilité d'une telle relation exacte qui, pour une inversion donnée, est indépendante des états propres considérés, donc indépendante des nombres quantiques. Si les fonctions propres sont normées de cette manière par rapport à une certaine opération, nous appellerons une « normalisation uniforme » de ces fonctions propres vis-à-vis de cette opération. Évidemment, si les fonctions propres sont normées de façon « uniforme » pour une certaine inversion, il ne sera en général plus possible qu'elles le soient encore pour d'autres inversions.

Dans ce qui suit, nous examinerons la question de normalisation uniforme dans le cas des ondes planes monochromatiques. Nous démontrerons l'existence de telle normalisation en cas d'inversion CPT, M, CT ou PM, résultat que nous avons supposé et dont nous nous sommes servis déjà dans des études antérieures [5], [6].

2. Définition des ondes planes et classification des inversions. — Nous définissons les ondes planes monochromatiques par (avec $\hbar = c = 1$)

$$\Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t, m) = u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\, e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r} \mp Et)} \tag{1a}$$

$$\Psi^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}, t, -m) = u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r} \mp Et)}, \tag{1b}$$

où $E = +\sqrt{p^2 + m^2}$, et $s = \pm 1$, valeurs propres de l'hélicité $\sigma_p = \boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{p}/p$.

Puisque nous allons considérer des relations exactes entre fonctions propres, il faut bien préci-

ser les constantes de normalisation des fonctions u. D'abord, nous les supposons normées de la manière usuelle,

$$u^{(\pm)(s)\dagger}(\boldsymbol{p}, m)\, u^{(\pm)(s')}(\boldsymbol{p}', m) = \delta(s, s')\, \delta(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}'), \qquad (2a)$$

$$u^{(\pm)(s)\dagger}(\boldsymbol{p}, -m)\, u^{(\pm)(s')}(\boldsymbol{p}', -m) = \delta(s, s')\, \delta(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}'). \qquad (2b)$$

Même ainsi normées, les u ne sont encore déterminées qu'à un facteur de phase près. Nous représentons par $u_0^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, \pm m)$ les fonctions propres normées selon (2) dont les facteurs de phase sont bien définis d'une manière quelconque, de sorte seulement que soient vérifiées les identités (1)

$$u_0^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, \pm m) = u_0^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}, \mp m). \qquad (3)$$

Dans ce cas, nous pouvons écrire

$$u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, \pm m) = \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, \pm m)\, u_0^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, \pm m). \qquad (4)$$

Les ζ sont des facteurs de phase arbitraires

$$\zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, \pm m)\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, \pm m) = 1. \qquad (5)$$

En prenant une représentation particulière des matrices de Dirac, nous donnerons les expressions explicites des fonctions u_0 dans l'Appendice à la fin de l'article.

Selon leur façon d'application, les seize éléments du groupe d'inversion se classent d'abord en huit opérations unitaires (I, P, CT, CPT, M, PM, CTM, $CPTM$) et huit opérations antiunitaires (T, PT, C, CP, TM, PTM, CM, CPM). Pour faciliter l'étude ultérieure, nous divisons chacune des deux classes en opérations indépendantes de M et opérations comportant M. Nous aurons donc quatre ensembles d'inversions :

$$A \equiv I,\ P,\ CT,\ CPT, \qquad (6a)$$

$$AM \equiv M,\ PM,\ CTM,\ CPTM, \qquad (6b)$$

$$B \equiv T,\ PT,\ C,\ CP, \qquad (6c)$$

$$BM \equiv TM,\ PTM,\ CM,\ CPM. \qquad (6d)$$

Conformément aux définitions, faites dans des articles antérieurs [1], [2], des états propres engendrés par les inversions, nous pouvons définir ici, en cas d'ondes planes,

$$(A)\ u(m) \equiv \Gamma_A\, u(m), \qquad (7a)$$

$$(AM)\ u(m) \equiv \Gamma_{AM}\, u(-m), \qquad (7b)$$

$$(B)\ u(m) \equiv \Gamma_B\, \bar{u}^T(m) = \Omega_B\, u^*(m), \qquad (7c)$$

$$(BM)\ u(m) \equiv \Gamma_{BM}\, \bar{u}^T(-m) = \Omega_{BM}\, u^*(-m), \qquad (7d)$$

où

$$\Omega_B = \Gamma_B\, \gamma_4^T, \qquad \Omega_{BM} = \Gamma_{BM}\, \gamma_4^T. \qquad (8)$$

L'indice supérieur ^{T} désigne la transposition des matrices. Les Γ peuvent être des matrices unitaires et hermitiennes. Dans ce qui suit, nous les supposerons toujours ainsi :

$$\Gamma^{-1} = \Gamma^\dagger = \Gamma. \qquad (9)$$

Les Ω sont alors unitaires :

$$\Omega^{-1} = \Omega^\dagger. \qquad (10)$$

Dans les paragraphes suivants, nous examinerons si des normalisations uniformes des ondes planes (1) sont possibles pour certaines opérations d'inversion et, dans l'affirmative, nous montrerons comment se réalisent ces normalisations.

3. Normalisation uniforme par rapport aux inversions A.

— D'après (7a), (3) et (4), nous avons

$$(A)\ u(m) \equiv \Gamma_A\, u(m) = a_A(m)\, \zeta(m)\, \zeta^{(A)-1}(m)\, u^{(A)}(m). \qquad (11)$$

Ici $u^{(A)}(m)$ représente l'état propre engendré de $u(m)$ par l'inversion A [1]. Si les Γ_A prennent comme représentation de simples matrices usuelles à éléments ± 1 ou $\pm i$, les coefficients $a_A(m)$ seront alors aussi de ces nombres simples, ± 1 ou $\pm i$. En tout cas, $a_A^*(m)\, a_A(m) = 1$. De l'équation (11), on tire, à l'aide aussi de (9),

$$(A)\ u^{(A)}(m) \equiv \Gamma_A\, u^{(A)}(m) = a_A^{-1}(m)\, \zeta^{(A)}(m)\, \zeta^{-1}(m)\, u(m). \qquad (12)$$

Nous pouvons alors mettre, sans incompatibilité quelconque,

$$a_A(m)\, \zeta(m)\, \zeta^{(A)-1}(m) = a_A^{-1}(m)\, \zeta^{(A)}(m)\, \zeta^{-1}(m) = \chi_A(m),$$

où $\chi_A^*(m)\, \chi_A(m) = 1$, $\chi_A(m)$ étant indépendant des nombres quantiques de $u(m)$ et $u^{(A)}(m)$. Il est d'ailleurs évident que

$$\chi_A(m) = +1 \text{ ou } -1.$$

Nous aurons dans ce cas

$$\left.\begin{aligned} (A)\ u(m) &= (+ \text{ ou } -)\, u^{(A)}(m), \\ (A)\ u^{(A)}(m) &= (+ \text{ ou } -)\, u(m). \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

D'une manière semblable, nous pouvons avoir aussi

$$\left.\begin{aligned} (A)\ u(-m) &= (+ \text{ ou } -)\, u^{(A)}(-m), \\ (A)\ u^{(A)}(-m) &= (+ \text{ ou } -)\, u(-m). \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

En conclusion, les ondes planes monochromatiques peuvent être normées de façon uniforme dans le cas des inversions A, et la normalisation uniforme se réalise, en cas de chaque opération, par seulement deux possibilités comme celles indiquées dans (13) et (14). Les facteurs de phase ζ doivent vérifier correspondamment les relations

$$a_A(m)\, \zeta(m)\, \zeta^{(A)-1}(m) = +1 \text{ ou } -1, \qquad (15)$$

$$a_A(-m)\, \zeta(-m)\, \zeta^{(A)-1}(-m) = +1 \text{ ou } -1. \qquad (16)$$

En prenant la représentation particulière (A-1) pour les matrices de Dirac (voir Appendice), nous donnons ci-après les normalisations uniformes des ondes planes sous les opérations d'inversion I, P, CT, CPT.

(1) En effet, $u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, \pm m)$ et $u^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}, \mp m)$ obéissent à des équations identiques, donc

$$u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, \pm m) \approx u^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}, \mp m),$$

$\approx$ désignant l'identité à constante de normalisation près.

I. La normalisation est toujours uniforme.

P. Nous avons $\Gamma_P = \gamma_4$. Alors

$$(P)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = \pm\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\pm)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, m)\, u^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}, m),$$

$$(P)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = \mp\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\pm)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, -m)\, u^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}, -m).$$

La normalisation uniforme sera possible, si les ζ vérifient les relations

$$\pm\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\pm)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, m) = +1 \text{ ou } -1, \quad (17a)$$

$$\mp\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\pm)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, -m) = +1 \text{ ou } -1. \quad (17b)$$

On aura alors correspondamment

$$(P)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}, m), \quad (18a)$$

$$(P)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}, -m). \quad (18b)$$

CT. Ici $\Gamma_{CT} = i\gamma_4\, \gamma_5$. Ainsi

$$(CT)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = \mp\, i\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(\boldsymbol{p}, m)\, u^{(\mp)(s)}(\boldsymbol{p}, m),$$

$$(CT)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = \pm\, i\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(\boldsymbol{p}, -m)\, u^{(\mp)(s)}(\boldsymbol{p}, -m).$$

La normalisation uniforme sera donc possible, si

$$\mp\, i\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(\boldsymbol{p}, m) = +1 \text{ ou } -1, \quad (19a)$$

$$\pm\, i\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(\boldsymbol{p}, -m) = +1 \text{ ou } -1. \quad (19b)$$

Alors correspondamment

$$(CT)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\mp)(s)}(\boldsymbol{p}, m), \quad (20a)$$

$$(CT)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\mp)(s)}(\boldsymbol{p}, -m). \quad (20b)$$

CPT. On a ici $\Gamma_{CPT} = \gamma_5$. Alors

$$(CPT)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, m)\, u^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}, m)$$

$$(CPT)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, -m)\, u^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}, -m).$$

La normalisation uniforme sera réalisée, si seulement

$$\zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, m) = +1 \text{ ou } -1, \quad (21a)$$

$$\zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, -m) = +1 \text{ ou } -1. \quad (21b)$$

On aura dans ce cas

$$(CPT)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}, m), \quad (22a)$$

$$(CPT)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}, -m). \quad (22b)$$

Toutes les formules citées ci-dessus restent valables quand $\boldsymbol{p} \to -\boldsymbol{p}$.

4. Normalisation uniforme par rapport aux inversions *AM*. — Le problème est pareil à celui traité dans le cas des *A*. En fait, d'après (7*b*), (3) et (4), nous avons

$$(AM)\, u(m) \equiv \Gamma_{AM}\, u(-m) = a_{AM}(m)\, \zeta(-m)\, \zeta^{(AM)-1}(m)\, u^{(AM)}(m), \quad (23)$$

puis évidemment

$$(AM)\, u^{(AM)}(-m) \equiv \Gamma_{AM}\, u^{(AM)}(m) = a_{AM}^{-1}(m)\, \zeta^{(AM)}(m)\, \zeta^{-1}(-m)\, u(-m). \quad (24)$$

Ici $u^{(AM)}(m)$ est l'état propre engendré de $u(m)$ par AM [2], et $a_{AM}^*(m)\, a_{AM}(m) = 1$. Tout comme dans le cas des A, on peut mettre ici, sans incompatibilité quelconque,

$$a_{AM}(m)\, \zeta(-m)\, \zeta^{(AM)-1}(m) = a_{AM}^{-1}(m)\, \zeta^{(AM)}(m)\, \zeta^{-1}(-m) = +1 \text{ ou } -1.$$

Ainsi, dans le cas des AM, la normalisation uniforme des ondes planes est possible. Elle se réalise d'ailleurs dans deux façons différentes : Quand les facteurs de phase ζ vérifient les conditions

$$a_{AM}(m)\, \zeta(-m)\, \zeta^{(AM)-1}(m) = +1 \text{ ou } -1, \quad (25a)$$

$$a_{AM}(-m)\, \zeta(m)\, \zeta^{(AM)-1}(-m) = +1 \text{ ou } -1, \quad (25b)$$

nous aurons les résultats correspondants

$$\left.\begin{array}{l} (AM)\, u(m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(AM)}(m), \\ (AM)\, u^{(AM)}(m) = (+ \text{ ou } -)\, u(m), \end{array}\right\} \quad (26a)$$

$$\left.\begin{array}{l} (AM)\, u(-m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(AM)}(-m), \\ (AM)\, u^{(AM)}(-m) = (+ \text{ ou } -)\, u(-m). \end{array}\right\} \quad (26b)$$

Avec les matrices (*A*-1), nous pouvons démontrer que la normalisation uniforme des ondes planes se réalise par rapport aux inversions M, PM, CTM, $CPTM$ de la façon suivante.

M. Nous avons $\Gamma_M = \gamma_5$. Alors

$$(M)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\pm)(s)-1}(\boldsymbol{p}, m)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m),$$

$$(M)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\pm)(s)-1}(\boldsymbol{p}, -m)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m).$$

La normalisation uniforme est possible ici, si

$$\zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\pm)(s)-1}(\boldsymbol{p}, m) = +1 \text{ ou } -1. \quad (27)$$

On a alors

$$(M)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m), \quad (28a)$$

$$(M)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m). \quad (28b)$$

PM. Ici, $\Gamma_{PM} = i\gamma_4\, \gamma_5$. Ainsi

$$(PM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = \pm\, i\zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\pm)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, m)\, u^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}, m),$$

$$(PM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = \mp\, i\zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\pm)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, -m)\, u^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}, -m).$$

Si nous mettons

$$\pm\, i\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\pm)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, m) = +1 \text{ ou } -1, \quad (29)$$

nous aurons la normalisation uniforme,

$$(PM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}, m), \quad (30a)$$

$$(PM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}, -m). \quad (30b)$$

CTM. On a ici $\Gamma_{CTM} = \gamma_4$, et puis

$$(CTM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = \mp\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(\boldsymbol{p}, m) u^{(\mp)(s)}(\boldsymbol{p}, m),$$

$$(CTM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = \pm\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(\boldsymbol{p}, -m) u^{(\mp)(s)}(\boldsymbol{p}, -m).$$

Nous mettons

$$\mp\, \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(\boldsymbol{p}, m) = +1 \text{ ou } -1, \quad (31)$$

et nous aurons

$$(CTM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\mp)(s)}(\boldsymbol{p}, m), \quad (32a)$$

$$(CTM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\mp)(s)}(\boldsymbol{p}, -m). \quad (32b)$$

CPTM. Dans ce cas, $\Gamma_{CPTM} = 1$. Donc

$$(CPTM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, m)\, u^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}, m),$$

$$(CPTM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, -m)\, u^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}, -m).$$

La normalisation uniforme se réalise, si l'on met

$$\zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\mp)(s)-1}(-\boldsymbol{p}, m) = +1 \text{ ou } -1. \quad (33)$$

Nous avons alors

$$(CPTM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = (+ \text{ ou } -) u^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}, m), \quad (34a)$$

$$(CPTM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = (+ \text{ ou } -)\, u^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}, -m). \quad (34b)$$

Tous les résultats restent valables aussi pour $\boldsymbol{p} \to -\boldsymbol{p}$.

5. Normalisation uniforme par rapport aux inversions *B*. — Le problème ici est un peu différent de celui des *A* ou *AM*, car nous avons à traiter des opérations antiunitaires. Selon (7*c*), (3) et (4), nous avons

$$(B)u(m) \equiv \Omega_B\, u^*(m) = b_B(m)\, \zeta^*(m)\, \zeta^{(B)-1}(m)\, u^{(B)}(m), \quad (35)$$

où $u^{(B)}(m)$ est l'état propre engendré de $u(m)$ par *B* [1], et $b_B^*(m)\, b_B(m) = 1$. De (35), on tire, à l'aide de (10),

$$\Omega_B^T\, u^{(B)*}(m) = b_B^{*-1}(m)\, \zeta^{(B)*}(m)\, \zeta^{-1}(m)\, u(m). \quad (36)$$

Ici deux cas différents se présentent suivant que la matrice Ω_B est symétrique ou antisymétrique.

1° Ω_B symétrique, $\Omega_B = \Omega_B^T$. L'équation (36) devient

$$B)u^{(B)}(m) \equiv \Omega_B\, u^{(B)*}(m) = b_B^{*-1}(m)\, \zeta^{(B)*}(m)\, \zeta^{-1}(m)\, u(m). \quad (37a)$$

On peut mettre évidemment

$$b_B(m)\, \zeta^*(m)\, \zeta^{(B)-1}(m) = e^{i\varphi_B}, \quad (38a)$$

φ_B étant une phase réelle et arbitraire indépendant des nombres quantiques. Alors (35) et (37*a*) s'écrivent

$$\left.\begin{aligned}(B)u(m) &= e^{i\varphi_B}\, u^{(B)}(m),\\ (B)u^{(B)}(m) &= e^{i\varphi_B}\, u(m).\end{aligned}\right\} \quad (39a)$$

On peut avoir également

$$b_B(-m)\, \zeta^*(-m)\, \zeta^{(B)-1}(-m) = e^{i\varphi_B}, \quad (38b)$$

avec le même φ_B que dans (38*a*). Nous aurons alors aussi

$$\left.\begin{aligned}(B)u(-m) &= e^{i\varphi_B}\, u^{(B)}(-m),\\ (B)u^{(B)}(-m) &= e^{i\varphi_B}\, u(-m).\end{aligned}\right\} \quad (39b)$$

Ainsi une normalisation uniforme des ondes planes est possible pour chacune des opérations *B*, si Ω_B est symétrique, la phase φ_B étant d'ailleurs arbitraire.

2° Ω_B antisymétrique, $\Omega_B = -\Omega_B^T$. Dans ce cas, au lieu de (37*a*), nous avons

$$(B)u^{(B)}(m) = \Omega_B\, u^{(B)*}(m) = -\, b_B^{*-1}(m)\, \zeta^{(B)*}(m)\, \zeta^{-1}(m)\, u(m). \quad (37b)$$

La normalisation uniforme des ondes planes n'est pas réalisable ici. En mettant (38*a*, *b*), nous avons en effet

$$\left.\begin{aligned}(B)u(m) &= e^{i\varphi_B}\, u^{(B)}(m),\\ (B)\, u^{(B)}(m) &= -\, e^{i\varphi_B}\, u(m),\end{aligned}\right\} \quad (40a)$$

$$\left.\begin{aligned}(B)u(-m) &= e^{i\varphi_B}\, u^{(B)}(-m),\\ (B)u^{(B)}(-m) &= -\, e^{i\varphi_B}\, u(-m).\end{aligned}\right\} \quad (40b)$$

En prenant les matrices (*A*-1), on voit que Ω_C est symétrique, tandis que Ω_T, Ω_{PT} et Ω_{CP} sont antisymétriques. Nous résumons ci-dessous les normalisations des ondes planes dans chacun de ces cas.

T. Nous avons $\Omega_T = i\gamma_1\, \gamma_3 = -\Omega_T^T$, antisymétrique. La normalisation uniforme n'est pas réalisable. En effet, on a (avec $\bar{s} = -s$)

$$(T)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = si\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p}, m)\, u^{(\pm)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}, m),$$

$$(T)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = si\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p}, -m)\, u^{(\pm)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}, -m).$$

Ici, on ne peut poser que des conditions comme

$$i\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p}, m) = e^{i\varphi_T}, \quad (41a)$$

$$i\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p}, -m) = e^{i\varphi_T}. \quad (41b)$$

On aura donc seulement

$$(T)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = s\, e^{i\varphi_T}\, u^{(\pm)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}, m), \quad (42a)$$

$$(T)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = s\, e^{i\varphi_T}\, u^{(\pm)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}, -m). \quad (42b)$$

La normalisation dépend ainsi de l'hélicité.

PT. On a $\Omega_{PT} = i\gamma_5\gamma_2 = -\Omega_{PT}^T$, antisymétrique.

$$(PT)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = \pm si\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p}, m)\, u^{(\pm)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}, m),$$

$$(PT)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = \mp si\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p}, -m)\, u^{(\pm)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}, -m).$$

On peut seulement mettre

$$\pm i\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p}, m) = e^{i\varphi_{PT}}, \quad (43a)$$

$$\mp i\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p}, -m) = e^{i\varphi_{PT}}. \quad (43b)$$

Par conséquent,

$$(PT)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = s\, e^{i\varphi_{PT}}\, u^{(\pm)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}, m), \quad (44a)$$

$$(PT)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = s\, e^{i\varphi_{PT}}\, u^{(\pm)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}, -m). \quad (44b)$$

La normalisation dépend également de l'hélicité.

C. Dans ce cas, $\Omega_C = i\gamma_2 = \Omega_C^T$, symétrique. La normalisation uniforme est donc réalisable. En effet, nous avons

$$(C)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = \pm si\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p}, m)\, u^{(\mp)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}, m)$$

$$(C)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = \mp si\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p}, -m)\, u^{(\mp)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}, -m).$$

Nous pouvons poser ici, sans incompatibilité, les conditions

$$\pm si\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p}, m) = e^{i\varphi_C}, \quad (45a)$$

$$\mp si\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p}, -m) = e^{i\varphi_C}. \quad (45b)$$

Nous aurons alors la normalisation uniforme,

$$(C)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = e^{i\varphi_C}\, u^{(\mp)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}, m), \quad (46a)$$

$$(C)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = e^{i\varphi_C}\, u^{(\mp)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}, -m). \quad (46b)$$

CP. On a ici $\Omega_{CP} = \gamma_2\gamma_4 = -\Omega_{CP}^T$, antisymétrique.

$$(CP)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = s\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p}, m)\, u^{(\mp)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}, m),$$

$$(CP)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = s\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p}, -m)\, u^{(\mp)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}, -m).$$

Évidemment, on ne peut poser ici que des conditions comme

$$\zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p}, m) = e^{i\varphi_{CP}}, \quad (47a)$$

$$\zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p}, -m) = e^{i\varphi_{CP}}. \quad (47b)$$

Nous aurons donc seulement

$$(CP)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = s\, e^{i\varphi_{CP}}\, u^{(\mp)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}, m), \quad (48a)$$

$$(CP)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = s\, e^{i\varphi_{CP}}\, u^{(\mp)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}, -m). \quad (48b)$$

La normalisation dépend encore de l'hélicité comme dans les cas *T* et *PT*.

Tous les résultats restent valables aussi pour $\boldsymbol{p} \to -\boldsymbol{p}$.

6. **Normalisation uniforme par rapport aux inversions *BM*.** — Le problème ici est pareil au cas des inversions *B*. Selon (7*d*), (3) et (4), nous avons

$$(BM)u(m) \equiv \Omega_{BM}\, u^*(-m) = b_{BM}(m)\, \zeta^*(-m)\, \zeta^{(BM)-1}(m)\, u^{(BM)}(m), \quad (49)$$

où $u^{(BM)}(m)$ est l'état propre engendré de $u(m)$ par *BM* [2], et $b_{BM}^*(m)\, b_{BM}(m) = 1$. De (49), on tire, à l'aide de (10),

$$\Omega_{BM}^T\, u^{(BM)*}(m) = b_{BM}^{*-1}(m)\, \zeta^{(BM)*}(m)\, \zeta^{-1}(-m)\, u(-m). \quad (50)$$

Comme dans le cas des *B*, deux cas différents se présentent.

1° Ω_{BM} symétrique. Nous avons alors

$$(BM)u^{(BM)}(-m) \equiv \Omega_{BM}\, u^{(BM)*}(m) = b_{BM}^{*-1}(m)\, \zeta^{(BM)*}(m)\, \zeta^{-1}(-m)\, u(-m). \quad (51a)$$

La normalisation uniforme est réalisable dans ce cas, car on peut bien mettre

$$b_{BM}(m)\, \zeta^*(-m)\, \zeta^{(BM)-1}(m) = e^{i\varphi_{BM}}, \quad (52)$$

avec une phase réelle φ_{BM} indépendante des nombres quantiques. Puis, on a

$$(BM)u(m) = e^{i\varphi_{BM}}\, u^{(BM)}(m), \quad (53a)$$

$$(BM)u^{(BM)}(-m) = e^{i\varphi_{BM}}\, u(-m). \quad (53b)$$

2° Ω_{BM} antisymétrique. Au lieu de (51*a*), on a :

$$(BM)u^{(BM)}(-m) \equiv \Omega_{BM}\, u^{(BM)*}(m) = -\, b_{BM}^{*-1}(m)\, \zeta^{(BM)*}(m)\, \zeta^{-1}(-m)\, u(-m). \quad (51b)$$

Une normalisation uniforme est donc irréalisable, car, avec (52), on a seulement

$$(BM)u(m) = e^{i\varphi_{BM}}\, u^{(BM)}(m), \quad (54a)$$

$$(BM)u^{(BM)}(-m) = -\, e^{i\varphi_{BM}}\, u(-m). \quad (54b)$$

Mais cette normalisation n'est différente que lorsque $m \to -m$. Elle ne dépend pas des nombres quantiques. C'est une normalisation « quasi-uniforme ».

Avec (*A*-1) pour les matrices de Dirac, nous donnons ci-dessous les schémas de normalisation des ondes planes pour les cas *TM*, *PTM*, *CM*, *CPM*.

TM. Nous avons $\Omega_{TM} = \gamma_2\gamma_4 = -\Omega_{TM}^T$, antisymétrique.

$$(TM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m) = s\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p}, m)\, u^{(\pm)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}, m).$$

$$(TM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = s\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, m)\, \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p}, -m)\, u^{(\pm)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}, -m)$$

Nous mettons

$$s\, \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, -m)\, \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p}, m) = e^{i\varphi_{TM}}, \quad (55)$$

et nous avons

$$(TM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ m) = e^{i\varphi_{TM}}\ u^{(\pm)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p},\ m), \quad (56a)$$

$$(TM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ -m) = -e^{i\varphi_{TM}}\ u^{(\pm)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p},\ -m). \quad (56b)$$

C'est une normalisation quasi-uniforme.

PTM. Ici $\Omega_{PTM} = i\gamma_2 = \Omega^T_{PTM}$, symétrique. On a

$$(PTM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ m) = \mp\ si\ \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p},\ -m)\ \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p},\ m)\ u^{(\pm)(\bar{s})}(\boldsymbol{p},\ m),$$

$$(PTM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ -m) = \pm\ si\ \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p},\ m)\ \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p},\ -m)\ u^{(\pm)(\bar{s})}(\boldsymbol{p},\ -m)$$

On peut mettre, sans incompatibilité quelconque,

$$\mp\ si\ \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p},\ -m)\ \zeta^{(\pm)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p},\ m) = e^{i\varphi_{PTM}}, \quad (57)$$

et la normalisation uniforme est réalisable de la manière suivante,

$$(PTM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ m) = e^{i\varphi_{PTM}}\ u^{(\pm)(\bar{s})}(\boldsymbol{p},\ m), \quad (58a)$$

$$(PTM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ -m) = e^{i\varphi_{PTM}}\ u^{(\pm)(\bar{s})}(\boldsymbol{p},\ -m). \quad (58b)$$

CM. Dans ce cas, $\Omega_{CM} = i\gamma_5\,\gamma_2 = -\Omega^T_{CM}$, antisymétrique.

$$(CM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ m) = \mp\ si\ \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p},\ -m)\ \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p},\ m)\ u^{(\mp)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p},\ m),$$

$$(CM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ -m) = \pm\ si\ \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, m)\ \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p}, -m)\ u^{(\mp)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p}, -m).$$

En mettant

$$\mp\ si\ \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p},\ -m)\ \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(-\boldsymbol{p},\ m) = e^{i\varphi_{CM}}, \quad (59)$$

on a une normalisation quasi-uniforme,

$$(CM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ m) = e^{i\varphi_{CM}}\ u^{(\mp)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p},\ m), \quad (60a)$$

$$(CM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ -m) = -e^{i\varphi_{CM}}\ u^{(\mp)(\bar{s})}(-\boldsymbol{p},\ -m). \quad (60b)$$

CPM. Nous avons ici $\Omega_{CPM} = i\gamma_1\,\gamma_3 = -\Omega^T_{CPM}$, antisymétrique.

$$(CPM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ m) = si\ \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p},\ -m)\ \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p},\ m)\ u^{(\mp)(\bar{s})}(\boldsymbol{p},\ m),$$

$$(CPM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ -m) = si\ \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p}, m)\ \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p}, -m)\ u^{(\mp)(\bar{s})}(\boldsymbol{p}, -m).$$

Si nous mettons

$$si\ \zeta^{(\pm)(s)*}(\boldsymbol{p},\ -m)\ \zeta^{(\mp)(\bar{s})-1}(\boldsymbol{p},\ m) = e^{i\varphi_{CPM}}, \quad (61)$$

nous aurons une normalisation quasi-uniforme,

$$(CPM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ m) = e^{i\varphi_{CPM}}\ u^{(\mp)(\bar{s})}(\boldsymbol{p},\ m), \quad (62a)$$

$$(CPM)u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, -m) = -e^{i\varphi_{CPM}}\ u^{(\mp)(\bar{s})}(\boldsymbol{p},\ -m). \quad (62b)$$

Tous les résultats donnés ci-dessus restent valables pour $\boldsymbol{p} \to -\boldsymbol{p}$.

7. Normalisation uniforme simultanée pour plusieurs opérations d'inversion. — En général, si une normalisation uniforme est réalisée par rapport à une certaine inversion, elle n'est plus réalisable pour d'autres inversions. Il est pourtant possible qu'une normalisation uniforme soit réalisable pour certaines opérations d'inversion simultanément. Nous examinons maintenant cette question.

Nous nous bornons ici aux opérations unitaires. Par une inspection des conditions (19) et (21), une normalisation uniforme est possible simultanément pour *CT* et *CPT*. Elle n'est pas possible pour *P* et *CT* (ou *CPT*).

On démontre également qu'une normalisation uniforme est réalisable simultanément pour *M* et *PM* et aussi pour *CTM* et *CPTM*, mais non pour *M* et *CTM*, etc.

En considération des interactions à « images d'inversion » [5], [6], il nous intéresse surtout d'examiner si une normalisation uniforme est simultanément réalisable pour *CPT* et *M* ou pour *PM* et *CT*. En fait, selon (21) et (27), une normalisation uniforme simultanée pour *CPT* et *M* entraîne les conditions

$$\zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ m) = (+\ \text{ou}\ -)\ \zeta^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p},\ m) = (+\ \text{ou}\ -)\ \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ -m), \quad (63a)$$

$$\zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ -m) = (+\ \text{ou}\ -)\ \zeta^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p},\ -m) = (+\ \text{ou}\ -)\ \zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ m). \quad (63b)$$

Ces conditions sont bien compatibles, et des facteurs de phase ζ existent donc pour qu'une normalisation uniforme soit réalisée pour *CPT* selon (22) et à la fois pour *M* selon (28).

D'autre part, d'après (19) et (29), on démontre également qu'une normalisation uniforme simultanée est réalisable pour *CT* selon (20) et pour *PM* selon (30), car les conditions

$$\zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ m) = (+\ \text{ou}\ -)\ \pm\ i\ \zeta^{(\mp)(s)}(\boldsymbol{p},\ m) = (+\ \text{ou}\ -)\ \pm\ i\ \zeta^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p},\ -m), \quad (64a)$$

$$\zeta^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p},\ -m) = (+\ \text{ou}\ -)\ \mp\ i\ \zeta^{(\mp)(s)}(\boldsymbol{p},\ -m) = (+\ \text{ou}\ -)\ \mp\ i\ \zeta^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p},\ m), \quad (64b)$$

sont bien des relations compatibles aussi.

Il existe même des facteurs de phase ζ qui vérifient à la fois les conditions (63) et les conditions (64). Une normalisation uniforme est donc réalisable simultanément pour les quatre inversions *CPT*, *M*, *CT*, *PM* selon les schémas (22), (28), (20), (30) respectivement.

8. Normalisation des opérateurs de champ par rapport aux inversions unitaires. — Les opérateurs d'un champ spinoriel quantifié peuvent se développer en ondes planes :

$$\Psi(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{t},\ m) = \sum_s \int d^3\boldsymbol{p}[\boldsymbol{a}^{(+)(s)}(\boldsymbol{p})\ u^{(+)(s)}(\boldsymbol{p},\ m)\ e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r}-Et)} + \boldsymbol{a}^{(-)(s)+}(\boldsymbol{p})\ u^{(-)(s)}(\boldsymbol{p},\ m)\ e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r}+Et)}], \quad (65a)$$

$$\Psi(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{t}, -m) = \sum_s \int d^3\boldsymbol{p}[\boldsymbol{a}^{(+)(s)}(\boldsymbol{p})\ u^{(+)(s)}(\boldsymbol{p}, -m)\ e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r}-Et)} + \boldsymbol{a}^{(-)(s)+}(\boldsymbol{p})\ u^{(-)(s)}(\boldsymbol{p},\ -m)\ e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r}+Et)}]. \quad (65b)$$

Les $\boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p})$ sont opérateurs d'absorption d'une particule et celui d'une antiparticule, et les $\boldsymbol{a}^{(\pm)(s)\dagger}(\boldsymbol{p})$ opérateurs d'émission correspondants. Ces opérateurs obéissent aux règles d'anticommutation

$$\{ \boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}),\ \boldsymbol{a}^{(\pm)(s')}(\boldsymbol{p}') \} = \{ \boldsymbol{a}^{(\pm)(s)\dagger}(\boldsymbol{p}),\ \boldsymbol{a}^{(\pm)(s')\dagger}(\boldsymbol{p}') \} = 0$$

$$\{ \boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}),\ \boldsymbol{a}^{(\pm)(s')\dagger}(\boldsymbol{p}') \} = \delta(s, s')\ \delta(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}').$$

Nous examinons maintenant si $\Psi(\boldsymbol{r}, t, m)$ et $\Psi(\boldsymbol{r}, t, -m)$ peuvent être, à un facteur de phase près, invariants sous certaines opérations d'inversion. A ce sujet, nous nous intéressons surtout aux inversions unitaires A ou AM, car les fonctions propres u peuvent être normées de façon uniforme par rapport à ces inversions comme nous l'avons montré aux paragraphes 3 et 4.

Sous l'opération des inversions unitaires, nous supposerons que les opérateurs d'émission et d'absorption du champ ne changent pas de phase, c'est-à-dire que ces opérateurs soient invariants d'image par rapport à ces inversions. Alors nous devons mettre (Cf. [1], § 9)

$$\left.\begin{aligned}
(I)\boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) &= (M)\boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}),\\
(P)\boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) &= (PM)\boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}),\\
(CT)\boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) &= (CTM)\boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{a}^{(\mp)(s)\dagger}(\boldsymbol{p}),\\
(CPT)\boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) &= (CPTM)\boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{a}^{(\mp)(s)\dagger}(-\boldsymbol{p}).
\end{aligned}\right\} \quad (66)$$

Cela étant, les opérateurs de champ $\Psi(\boldsymbol{r}, t, m)$ et $\Psi(\boldsymbol{r}, t, -m)$ seront invariants sous les inversions unitaires A et AM, si les conditions correspondantes sur les facteurs de phase ζ des fonctions propres u sont bien remplies (voir § 3 et §4). Ainsi, pour toutes les inversions unitaires, nous avons

$$(A)\ \Psi(\boldsymbol{r}, t, m) = (+ \text{ ou } -)\ \Psi(\boldsymbol{r}, t, m), \quad (67a)$$

$$(A)\ \Psi(\boldsymbol{r}, t, -m) = (+ \text{ ou } -)\ \Psi(\boldsymbol{r}, t, -m), \quad (67b)$$

$$(AM)\ \Psi(\boldsymbol{r}, t, m) = (+ \text{ ou } -)\ \Psi(\boldsymbol{r}, t, m), \quad (67c)$$

$$(AM)\ \Psi(\boldsymbol{r}, t, -m) = (+ \text{ ou } -)\ \Psi(\boldsymbol{r}, t, -m). \quad (67d)$$

Quelques cas particuliers de ces résultats, dont nous nous sommes servis dans des études antérieures [5], [6], trouvent ainsi leur démonstration.

Nous nous intéressons surtout aux inversions CPT, M, CT, PM. Posons maintenant :

$$\Psi^{(s)}_{\text{cpt}}(\boldsymbol{r}, t, m) = \boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p})\ u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\ e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r} \mp Et)} + \boldsymbol{a}^{(\mp)(s)\dagger}(-\boldsymbol{p}, m)\ u^{(\mp)(s)}(-\boldsymbol{p}, m)\ e^{i(-\mathbf{p}.\mathbf{r} \pm Et)}, \quad (68a)$$

$$\Psi^{(s)}_{\text{m}}(\boldsymbol{r}, t, m) = \boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p})\ u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\ e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r} \mp Et)}, \quad (68b)$$

$$\Psi^{(s)}_{\text{ct}}(\boldsymbol{r}, t, m) = \boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p})\ u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\ e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r} \mp Et)} + \boldsymbol{a}^{(\mp)(s)\dagger}(\boldsymbol{p}, m)\ u^{(\mp)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\ e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r} \pm Et)}, \quad (68c)$$

$$\Psi^{(s)}_{\text{pm}}(\boldsymbol{r}, t, m) = \boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p})\ u^{(\pm)(s)}(\boldsymbol{p}, m)\ e^{i(\mathbf{p}.\mathbf{r} \mp Et)} + \boldsymbol{a}^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}, m)\ u^{(\pm)(s)}(-\boldsymbol{p}, m)\ e^{i(-\mathbf{p}.\mathbf{r} \mp Et)}, \quad (68d)$$

Si nous choisissons des facteurs de phase ζ qui remplissent à la fois les conditions (63) et (64), alors, sous l'hypothèse (66), on montre que

$$(CPT)\ \Psi^{(s)}_{\text{cpt}}(\boldsymbol{r}, t, m) = (+ \text{ ou } -)\ \Psi^{(s)}_{\text{cpt}}(\boldsymbol{r}, t, m), \quad (69a)$$

$$(M)\ \Psi^{(s)}_{\text{m}}(\boldsymbol{r}, t, m) = (+ \text{ ou } -)\ \Psi^{(s)}_{\text{m}}(\boldsymbol{r}, t, m), \quad (69b)$$

$$(CT)\ \Psi^{(s)}_{\text{ct}}(\boldsymbol{r}, t, m) = (+ \text{ ou } -)\ \Psi^{(s)}_{\text{ct}}(\boldsymbol{r}, t, m), \quad (69c)$$

$$(PM)\ \Psi^{(s)}_{\text{pm}}(\boldsymbol{r}, t, m) = (+ \text{ ou } -)\ \Psi^{(s)}_{\text{pm}}(\boldsymbol{r}, t, m). \quad (69d)$$

Donc, au lieu de $\Psi(\boldsymbol{r}, t, m)$, mêmes les combinaisons (68) sont déjà invariantes par rapport à CPT, M, CT, PM respectivement.

On remarque finalement qu'aucune des inversions unitaires n'engendre le changement d'hélicité, tandis que toutes les inversions antiunitaires engendrent un tel changement.

9. **Conclusion.** — Par rapport à toutes les inversions unitaires, la normalisation uniforme des ondes planes monochromatiques est réalisable sous deux possibilités différentes d'un signe seulement. Une normalisation uniforme est possible même pour plusieurs opérations d'inversion simultanément, en particulier pour CPT, M, CT, PM.

Dans le cas des inversions antiunitaires, une normalisation uniforme est possible seulement quand la matrice de transformation correspondante Ω est symétrique (C, PTM). Cependant, pour les inversions TM, CM, CPM, il peut y avoir une normalisation quasi-uniforme, normalisation qui est uniforme pour les états propres avec $+m$ et aussi, mais différemment, pour les états propres avec $-m$. Pour T, PT, CP, la normalisation ne peut être uniforme mais, dans la meilleure possibilité, elle n'est différente que pour les états d'hélicité différente.

Grâce à l'existence de normalisation uniforme des ondes planes monochromatiques dans le cas des inversions unitaires, il existe des opérateurs de champ qui sont, au plus à un signe près, invariants par rapport à ces inversions. Les grandeurs (65) et (68) sont de tels opérateurs.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Tzou (K. H.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 597.
[2] Tzou (K. H.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 933.
[3] Tzou (K. H.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 537.
[4] Sudarshan (E. C. G.) et Marshak (R. E.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1860.
Feynmam (R. P.) et Gell-Mann (M.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 193.
Sakurai (J. J.), *Nuovo Cimento*, 1958, **7**, 649.
[5] Tzou (K. H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1960, **250**, 668.
[6] Tzou (K. H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1960, **250**, 995.

APPENDICE

En adoptant une certaine représentation particulière des matrices de Dirac, nous donnons ici les expressions explicites des fonctions propres u_0 qui remplissent les conditions (2) et (3). Prenons par exemple

$$\gamma = \begin{bmatrix} 0 & -i\boldsymbol{\sigma} \\ i\boldsymbol{\sigma} & 0 \end{bmatrix}, \quad \gamma_4 = \begin{bmatrix} -I & 0 \\ 0 & I \end{bmatrix}, \quad \gamma_5 = \begin{bmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{bmatrix}, \tag{A-1}$$

où

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \tag{A-2}$$

Nous pouvons alors choisir pour les fonctions u_0 les spineurs suivants.

$$u_0^{(+)(+1)}(\boldsymbol{p}, m) = u_0^{(-)(+1)}(-\boldsymbol{p}, -m) = N \begin{bmatrix} -p(p+p_3) \\ -p(p_1+ip_2) \\ (E+m)(p+p_3) \\ (E+m)(p_1+ip_2) \end{bmatrix}, \tag{A-3a}$$

$$u_0^{(+)(-1)}(\boldsymbol{p}, m) = u_0^{(-)(-1)}(-\boldsymbol{p}, -m) = N \begin{bmatrix} -p(p_1-ip_2) \\ p(p+p_3) \\ -(E+m)(p_1-ip_2) \\ (E+m)(p+p_3) \end{bmatrix}, \tag{A-3b}$$

$$u_0^{(-)(+1)}(\boldsymbol{p}, m) = u_0^{(+)(+1)}(-\boldsymbol{p}, -m) = N \begin{bmatrix} (E+m)(p+p_3) \\ (E+m)(p_1+ip_2) \\ p(p+p_3) \\ p(p_1+ip_2) \end{bmatrix}, \tag{A-3c}$$

$$u_0^{(-)(-1)}(\boldsymbol{p}, m) = u_0^{(+)(-1)}(-\boldsymbol{p}, -m) = N \begin{bmatrix} -(E+m)(p_1-ip_2) \\ (E+m)(p+p_3) \\ p(p_1-ip_2) \\ -p(p+p_3) \end{bmatrix}, \tag{A-3d}$$

$$u_0^{(+)(+1)}(-\boldsymbol{p}, m) = u_0^{(-)(+1)}(\boldsymbol{p}, -m) = N \begin{bmatrix} p(p+p_3) \\ p(p_1+ip_2) \\ (E+m)(p+p_3) \\ (E+m)(p_1+ip_2) \end{bmatrix}, \tag{A-3e}$$

$$u_0^{(+)(-1)}(-\boldsymbol{p}, m) = u_0^{(-)(-1)}(\boldsymbol{p}, -m) = N \begin{bmatrix} p(p_1-ip_2) \\ -p(p+p_3) \\ -(E+m)(p_1-ip_2) \\ (E+m)(p+p_3) \end{bmatrix}, \tag{A-3f}$$

$$u_0^{(-)(+1)}(-\boldsymbol{p}, m) = u_0^{(+)(+1)}(\boldsymbol{p}, -m) = N \begin{bmatrix} (E+m)(p+p_3) \\ (E+m)(p_1+ip_2) \\ -p(p+p_3) \\ -p(p_1+ip_2) \end{bmatrix}, \tag{A-3g}$$

$$u_0^{(-)(-1)}(-\boldsymbol{p}, m) = u_0^{(+)(-1)}(\boldsymbol{p}, -m) = N \begin{bmatrix} -(E+m)(p_1-ip_2) \\ (E+m)(p+p_3) \\ -p(p_1-ip_2) \\ p(p+p_3) \end{bmatrix}, \tag{A-3h}$$

Dans ces expressions,

$$N = \frac{1}{2}\,[pE(p+p_3)(E+m)]^{-1/2}.$$

Manuscrit reçu le 11 février 1960.

LA DÉTERMINATION DE LA DIRECTION D'ARRIVÉE ET DE LA POLARISATION DES ATMOSPHÉRIQUES SIFFLEURS

Deuxième partie : Les résultats.

Par JEAN DELLOUE,
Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.

Résumé. — Dans un article précédent on a décrit l'appareillage utilisé pour déterminer les directions d'arrivée des atmosphériques siffleurs et leur polarisation.

L'interprétation, assez délicate, des diagrammes observés sur les oscillographes de mesure fait l'objet du présent article. Une représentation simple des directions d'arrivée est proposée et les règles à observer pour obtenir des diagrammes de phase lisibles sont exposées.

L'étude de la polarisation montre que, moyennant certaines hypothèses simplificatrices, les conditions moyennes le long de la trajectoire d'un siffleur peuvent être représentées par un seul paramètre τ qui, avec l'angle entre la direction d'arrivée et le champ magnétique, détermine la polarisation dans le plan d'onde. La polarisation observée dépend alors de la direction d'arrivée et se déduit de la précédente par une projection cylindrique. Des diagrammes de polarisation constituent la seule façon commode de remonter de la polarisation observée à celle dans le front d'onde et au paramètre τ.

L'exploitation du matériel représente une somme d'efforts considérables pour un pourcentage de succès faible. On a pu cependant mettre en évidence que la direction d'arrivée varie au cours d'un même siffleur en faisant un angle toujours assez faible, compris entre 5 et 25°, avec la direction du champ magnétique. Il n'a pas été mesuré d'angles inférieurs à 5°. Enfin, la direction d'arrivée tourne autour du champ terrestre.

La polarisation observée dépend à la fois de la direction d'arrivée et des conditions rencontrées le long de la trajectoire. Les résultats sont compatibles avec les directions d'arrivée déterminées mais conduisent à des densités électroniques plus faibles que ne l'avait prévu Storey. Il ne semble pas dans ces conditions que l'approximation utilisée par Storey pour déduire les propriétés des siffleurs à partir de la théorie quasi-longitudinale de Booker soit suffisante. Un calcul plus complet rendrait peut-être compte de l'absence de directions de propagation très voisines de celle du champ terrestre.

Enfin, l'observation de suites brèves de quelques forts siffleurs présentant à l'intérieur d'une suite donnée les mêmes caractéristiques de polarisation et de déphasages conduit à supposer l'apparition subite et très localisée dans la très haute atmosphère de centres ionisés dont la durée de vie est faible, de l'ordre de quelques minutes.

Abstract. — In a previous article an equipment for the determination of the direction of arrival and of the polarization of whistling atmospherics was described.

The rather difficult interpretation of the patterns recorded is now discussed. A simple way of representing the directions of arrival is proposed and the rules which are to be observed to obtain usable phase patterns are explained.

A study of the polarization of whistlers shows that, provided a few simplifying assumptions are made, the average conditions along the trajectory of a whistler can be represented by a single parameter τ which, along with the angle between the direction of arrival and the magnetic field, determines the polarization ellipse in the wave front. The polarization observed depends then on the direction of arrival and can be deduced from the previous one by a cylindrical projection. Polarization diagrams are the only convenient way of solving the inverse problem and to determine the parameter τ.

Experimentation on the field requires a considerable amount of effort and the percentage of success is low. It has been nevertheless possible to show that the direction of arrival rotates around the magnetic field and makes a rather small angle, between 5 and 25°, with that direction. No angle smaller than 5° was observed. The projected polarization depends on the direction of arrival as well as on the conditions encountered along the propagation path. Our results are consistent with the directions of arrival observed, and lead to electronic densities smaller than those quoted by Storey. The approximation used by Storey to deduce the properties of whistlers from Booker's quasi-longitudinal theory appears not to be sufficient. A more complete calculation might account for the absence of direction of propagation in the vicinity of the magnetic field.

The occurrence of sequences of several strong whistlers with the same polarization and phase characteristics within the same sequence could be explained in terms of the sudden appearance in the outer atmosphere of ionized centres with the short life time of about a few minutes.

5. L'interprétation des mesures.

5-1. Détermination des directions d'arrivée. — 5-1.1. Aspect géométrique. — Considérons trois stations réceptrices situées aux sommets d'un triangle rectangle et mesurons les déphasages Φ, Φ' entre les signaux reçus d'une part à la station centrale O, au sommet du triangle, et d'autre part aux deux stations auxiliaires A, A' (*fig.* 13). Ces

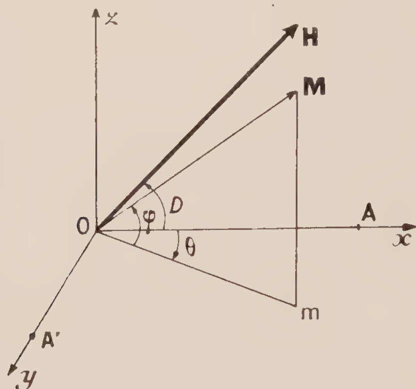


Fig. 13.

déphasages sont reliés aux angles θ, φ qui définissent la direction d'arrivée de l'onde plane par

$$\text{I}\left\{\begin{array}{l}\Phi = \Phi_0 \cos\theta\cos\varphi \\ \Phi' = \Phi'_0 \sin\theta\cos\varphi\end{array}\right. \quad \text{où} \quad \begin{array}{ll}\Phi_0 = 2\pi d/\lambda & d = \text{OA} \\ \Phi'_0 = 2\pi d'/\lambda & d' = \text{OA}'.\end{array}$$

Nous supposons $0 \leqslant \varphi \leqslant \pi/2$, θ pouvant prendre toute valeur.

Ce système peut encore s'écrire

$$\left\{\begin{array}{l}k = \cos\theta\cos\varphi \\ k' = \sin\theta\cos\varphi\end{array}\right. \quad \text{où} \quad \begin{array}{ll}k = \Phi/\Phi_0 & -1 \leqslant k \leqslant +1 \\ k' = \Phi'/\Phi'_0 & -1 \leqslant k' \leqslant +1\end{array}$$

D'où, en inversant

$$\text{II}\left\{\begin{array}{l}\operatorname{tg}\theta = k'/k \\ \cos\varphi = (k^2 + k'^2)^{1/2}.\end{array}\right.$$

Ces formules montrent que :

a) si les déphasages sont mesurés expérimentalement avec une erreur absolue $\Delta\Phi$ donnée (comme c'est le cas), il y a intérêt à disposer de bases aussi longues que possible pour diminuer l'erreur relative $\Delta\Phi/\Phi$. Cette longueur sera cependant limitée par les caractéristiques des relais hertziens utilisés et le profil des liaisons, et par la nécessité de pouvoir considérer le front de l'onde comme homogène aux trois stations ;

b) les erreurs sur θ et φ sont minima, pour une erreur absolue donnée sur les mesures de phase, lorsque θ est nul. Si l'on a des raisons de considérer une direction d'arrivée comme probable, il y a intérêt à orienter l'une des bases au plus près du plan vertical contenant cette direction. Dans nos mesures, l'une des bases est toujours le plus près possible de plan du méridien magnétique moyen.

5-1.2. La représentation des directions d'arrivée. — Nous avons adopté pour représenter les directions d'arrivée des siffleurs, un diagramme en k, k' qui jouit de la propriété de donner immédiatement l'angle θ (formules II), le point figuratif m n'étant autre que la projection sur le plan horizontal de M, extrémité du vecteur OM de module unité porté par la direction d'arrivée (*fig.* 13). Sur ce diagramme les lieux d'égale élévation φ sont des cercles de centre O et les points figuratifs des directions faisant un angle constant avec une direction donnée sont situés sur des ellipses (*fig.* 14). En effet, supposons cette direction de référence OH dans le plan zOA, d'élévation D. L'angle (OM, OH) $= \varepsilon$ est donné par

$$\cos\varepsilon = \cos\theta\cos\varphi\cos D + \sin\theta\sin D$$

d'où, d'après II

$$(k\cos D - \cos\varepsilon)^2 = \sin^2 D(1 - k^2 - k'^2)$$

soit

$$(k - \cos D\cos\varepsilon)^2 + k'^2\sin^2 D = \sin^2 D\sin^2\varepsilon.$$

C'est l'équation d'une ellipse dont le centre a pour coordonnées ($\cos D\cos\varepsilon$, 0) et dont les axes, parallèles à OA et OA', ont pour mesures respectives $\sin D\sin\varepsilon$ et $\sin\varepsilon$. Lorsque la direction de référence OH n'est pas dans le plan vertical zOA, on obtient le réseau d'ellipses correspondant à partir du précédent par une rotation d'angle Θ (Θ est l'angle que fait la base Nord-Sud avec le méridien magnétique, lorsque la direction de référence OH est celle du champ magnétique local). Grâce à ce réseau d'ellipses « d'égal ε », on peut rapidement apprécier la façon dont un siffleur arrive au voisinage du champ magnétique.

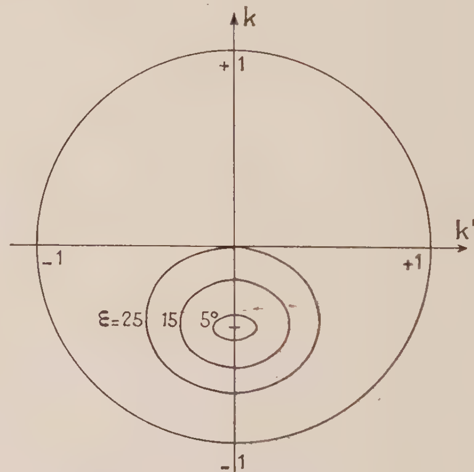
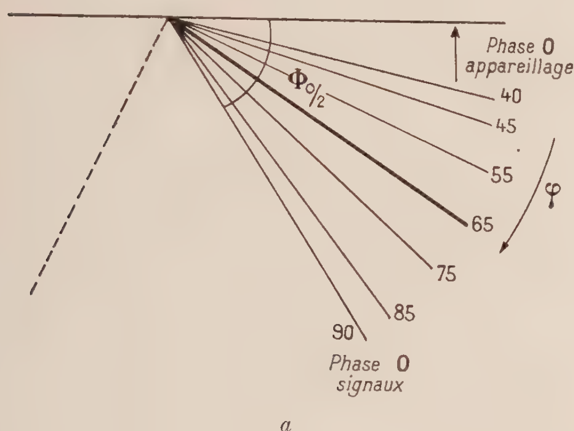


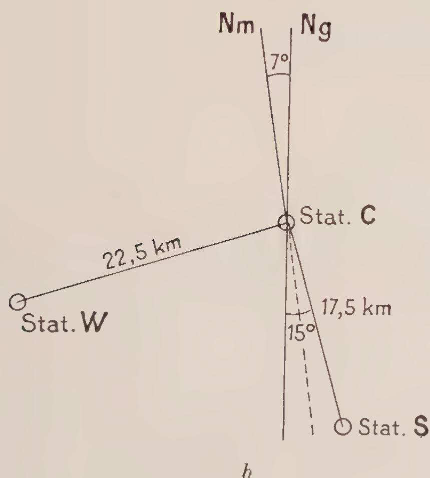
Fig. 14. — Diagramme kk' et ellipses à ε constant.

5-1.3. L'APPARENCE DES SIFFLEURS SUR LES CATHODIQUES DE PHASES. — Nous avons expliqué plus haut qu'un siffleur faisait apparaître sur chaque cathodique de phase des segments (ou des ellipses très aplaties) dont l'angle avec la direction d'une des paires des plaques du cathodique donnait la mesure du demi-déphasage $\Phi/2$ correspondant. Cette paire de plaques est choisie de façon que ces segments soient lisibles, c'est-à-dire forment un angle aussi grand que possible avec l'axe de déroulement du film. Une appréciation sommaire des angles à attendre est donc nécessaire avant toute chose. Le plus grand nombre de mesures a été effectué dans la région parisienne avec les longueurs de bases suivantes :

Nord-Sud 17,5 km soit $\Phi_0 = 115°$ à 5 500 c/s
Est-Ouest 22,5 km soit $\Phi_0 = 150°$ à 5 500 c/s

et un angle de 8° entre le base Nord-Sud et le méridien magnétique de la station centrale, la station Sud étant situé à l'Est de ce méridien. Pour la base Est-Ouest, la station centrale est à l'Est et la station auxiliaire à l'Ouest. Nous avons tracé ci-contre (*fig.* 15), pour le cathodique de phase Nord-Sud, les directions correspondant à diverses élévations pour des directions d'arrivée situées dans le plan vertical de la base Nord-Sud ($\theta = 0$). On remarquera que la direction correspondant au déphasage 0 a été choisie horizontale pour des raisons de lisibilité mentionnées plus haut. La direction marquée $\varphi = 90°$ correspond à des signaux arrivant en phase aux deux stations, mais à un retard du signal de la station auxiliaire par rapport au signal central de $\Phi = 115°$: elle fait donc l'angle $\Phi_0/2 = 57°\ 1/2$, porté dans le sens des aiguilles d'une montre (sens des retards auxiliaires/central) à partir de la direction de déphasage nul. De même nous avons tracé pour le cathodique de phase Est-Ouest, les directions correspondant à divers azimuths pour une élévation constante $\varphi = 65°$ (celle du champ magnétique terrestre). Cette fois, la lisibilité impose une direction de déphasage nul verticale et la direction marquée $\theta = 0°$ fait un angle $\Phi_0/2 = 75°$ avec la verticale.





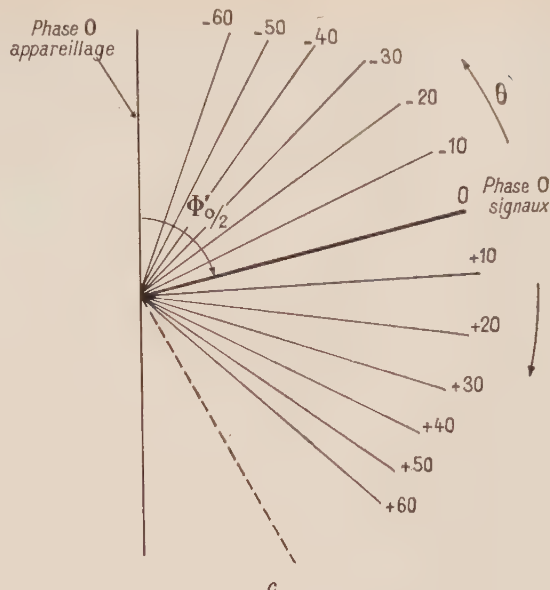


FIG. 15. — Aspects des cathodiques NS et EW et dispositions relatives des stations.

5-2. **La mesure et l'interprétation de la polarisation.** — 5-2.1. LA POLARISATION PRÉVUE PAR LA THÉORIE MAGNÉTO-IONIQUE. — La théorie magnéto-ionique donne le rapport R des composantes du champ magnétique d'une onde plane :

$h_{//}$ située dans le plan contenant la normale au plan d'onde et la direction du champ magnétique (plan magnétique).
$h_{\perp}$ perpendiculaire à ce plan,

$$R = h_{//}/h_{\perp} = -j[f \mp (1 + f^2)^{1/2}]$$

$$f = -\frac{y}{2} \cdot \frac{1}{1-x} \cdot \sin \varepsilon \operatorname{tg} \varepsilon$$

où ε = angle de la normale au plan d'onde avec le champ magnétique.

$y = p_H/p = He/pmc$ rapport de la gyrofréquence à la fréquence de l'onde.

$x = p_0^2/p^2 = 4\pi\, Ne^2/mp^2$ carré du rapport de la fréquence critique à la fréquence de l'onde.

Cette formule est valable lorsqu'on néglige les collisions, approximation certainement correcte aux très grandes hauteurs où se localise la plus grande partie du trajet parcouru par les siffleurs. Lorsque $x \leqslant 1$ le rayon extraordinaire correspond au signe + dans la parenthèse, tandis que si $x > 1$ il correspond au signe —. Le rayon ordinaire correspond à l'autre signe. Enfin, pour des directions de propagation faisant des angles aigus avec la direction du champ magnétique, le rayon extraordinaire est polarisé dans le sens des aiguilles d'une montre, le rayon ordinaire dans le sens inverse.

MO étant la direction d'arrivée (φ, θ) d'un siffleur et OH, située dans le plan zOA, celle du champ magnétique terrestre, deux polarisations sont possibles, représentées par deux ellipses dont les axes sont situés l'un dans le plan magnétique MOH et l'autre dans le plan perpendiculaire (*fig.* 16).

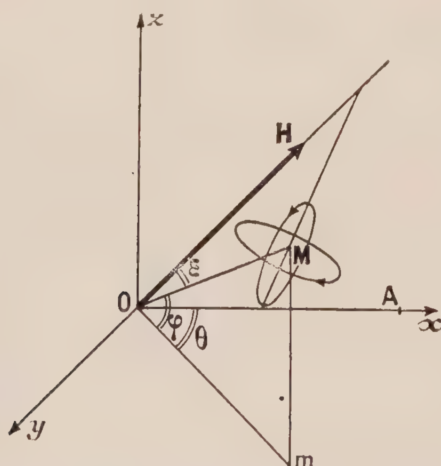


Fig. 16. — Polarisation dans le plan d'onde.

5-2.2. Application au cas des siffleurs. — La quantité $y = p_H/p = He/pmc$ dépend de la fréquence qui nous intéresse (5 500 c/s), et de la valeur du champ H sur la trajectoire du siffleur. Nous avons représenté sur la figure 17 l'allure d'une ligne de force du champ magnétique terrestre correspondant à une inclinaison de 65° à la surface de la terre. Le calcul présenté en appendice donne la construction de cette ligne et le tableau I les valeurs des diverses grandeurs pour quelques altitudes.

TABLEAU I

Altitude (km)	0	1 700	3 900	5 700	7 000
Champ (gauss)	0,46	0,2	0,1	0,05	0,03
Gyrofréquence (kc/s)	1 290	560	280	140	84
y	235	102	51	26	16

La quantité $x = p_0^2/p^2 = 4\pi\, Ne^2/mp^2$ (# 2,5 N à 5 500 c/s) peut varier de 0 à 10^6 suivant les densités rencontrées le long de la trajectoire. Comme les dispersions observées obligent à admettre, dans le cadre de la théorie de Storey, des densités électroniques assez élevées sur la plus grande partie de la trajectoire, nous pouvons admettre à coup sûr que $x > 1$ ($N > 1/3$) : en fait, si les valeurs de N avancées par Storey sont réelles ($N = 400$), x est de l'ordre de 1 200. L'expression précédemment écrite pour f peut alors se simplifier :

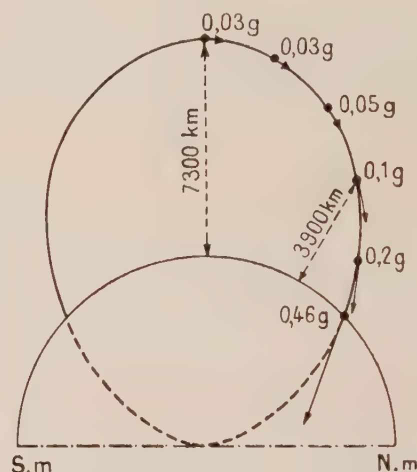


Fig. 17. — Ligne de face du champ terrestre correspondant à la région parisienne.

$$f \# - (\tau/2) \sin \varepsilon \operatorname{tg} \varepsilon \text{ avec } \tau = y/x$$

et f est négatif tant que la direction de propagation fait un angle aigu avec celle du champ magnétique.

La quantité τ, que nous venons d'introduire, peut aussi s'écrire :

$$\tau = y/x = (H/N) . (f/2ec) = 180 H/N \text{ à } 5\,500 \text{ c/s.}$$

On peut donc, dès maintenant, faire les remarques suivantes : y est inférieur à 200 sur la plus grande partie de la trajectoire ; x est supérieur

à 100 dès que $N > 75$ électron/cm³. D'autre part, si $\varepsilon < 50°$,

$$\sin \varepsilon \operatorname{tg} \varepsilon < 1.$$

Donc, dans ces conditions, $f < 1$ et $R > 0,5$. Il faut donc s'attendre à une polarisation fortement elliptique. Si x est dix fois plus grand, la polarisation est pratiquement toujours circulaire, quel que soit ε. Mais ceci ne signifie d'ailleurs pas que la polarisation en projection observée soit nécessairement aussi forte, car elle dépend de la direction d'arrivée.

5-2.3. La grandeur de R dans le cas des siffleurs. — Il suffit de calculer les valeurs de R comprises entre 0 et 1, c'est-à-dire d'évaluer

$$R = -|f| + (1 + f^2)^{1/2}.$$

Posant $f = \operatorname{cotg} \omega$, $(0 \leqslant \omega \leqslant \pi/2)$, il vient $R = \operatorname{tg} \omega/2$.

Nous traçons les courbes $R(\varepsilon)$ pour diverses valeurs de τ par le processus de calcul

$$\tau \to \frac{\tau}{2} \sin \varepsilon \operatorname{tg} \varepsilon = \operatorname{cotg} \omega \to \omega \to \operatorname{tg} \frac{\omega}{2} = R.$$

De l'examen de ces courbes (*fig.* 18) on peut

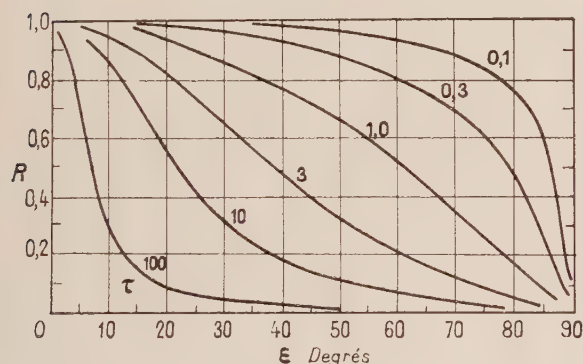


Fig. 18.

conclure que pour des directions faisant moins de 60° (par exemple) avec la direction du champ magnétique terrestre, la polarisation est pratiquement toujours circulaire dès que $y/x < 0,1$. Ce résultat avait été prévu dès la fin du paragraphe précédent.

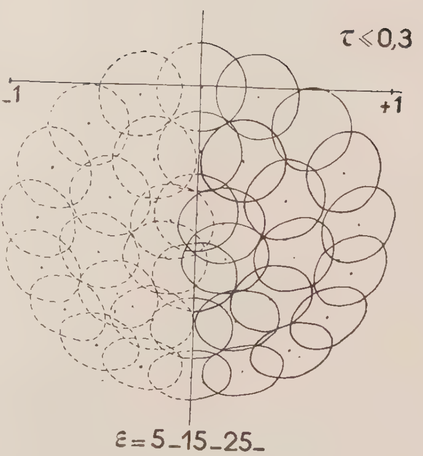
5-2.4. La polarisation des siffleurs et le rapport H/N. — Il faut remarquer que la polarisation d'un siffleur dépend des valeurs de la densité électronique et du champ magnétique tout le long de la trajectoire. Il est pratiquement impossible de calculer exactement l'effet d'un tel trajet, ne serait-ce d'ailleurs que parce que la loi de variation de N nous est inconnue. Si l'on admet comme hypothèse de travail que la quantité H/N est sensiblement constante le long de la trajectoire (car il est vraisemblable que N décroît, comme H, quand l'altitude croît), on peut calculer cette quantité à partir de la polarisation observée. Si, par exemple, $H = 0,05$ et $N = 450$, on trouve pour τ la valeur 0,02 : La polarisation résultante serait donc pratiquement circulaire quel que soit l'angle ε.

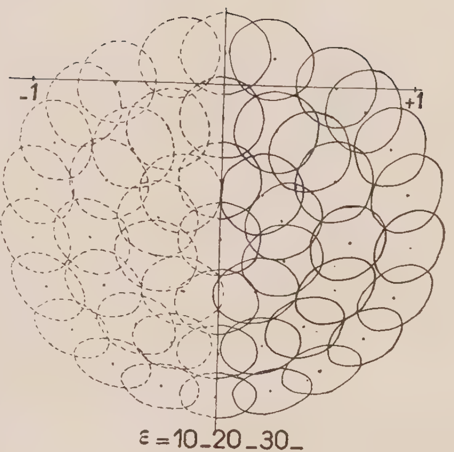
5-2.5. Polarisation dans le plan d'onde et polarisation en projection. — L'emploi de cadres verticaux pour les mesures de polarisation revient à ne considérer que les composantes horizontales du champ magnétique de l'onde. Il est d'ailleurs à remarquer que, le sol pouvant être considéré comme parfaitement conducteur aux fréquences très basses étudiées, il n'y a pas de composantes verticales décelables, et les composantes horizontales sont doubles de celles de l'onde incidente loin du sol. Autrement dit, l'ellipse observée sur le cathodique de polarisation est la projection sur le plan horizontal de l'ellipse représentant le champ magnétique dans le plan d'onde. On voit donc que pour une même polarisation dans le plan d'onde, et des directions d'arrivée différentes, l'aspect de l'ellipse en projection sera très variable.

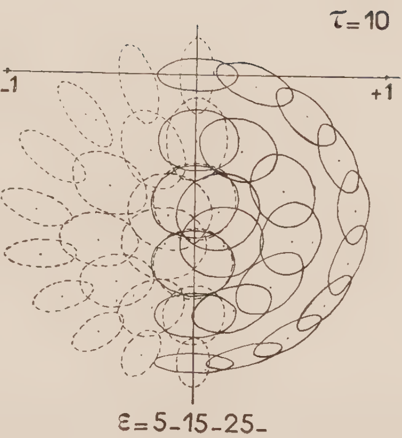
Nous avons reporté ci-contre sur des diagrammes kk', en les centrant sur le point m représentatif, des ellipses semblables à celles qu'on observerait pour les directions d'arrivée correspondantes (*fig.* 19). Chacun des réseaux est tracé pour une valeur donnée de τ : les ellipses tracées en tirets correspondent à des ellipses du plan d'onde dont le grand axe est dans le plan magnétique (rayon extraordinaire), les ellipses en trait plein aux ellipses du plan d'onde dont le grand axe est perpendiculaire au plan magnétique (rayon ordinaire).

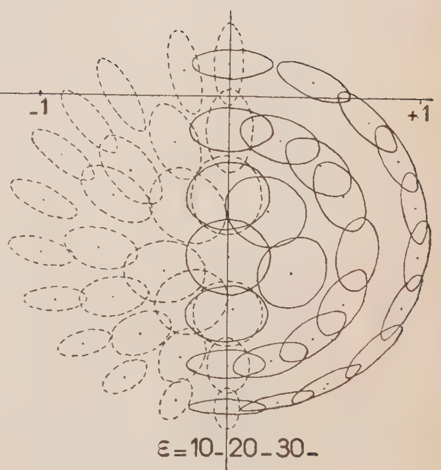
Ces diagrammes ont été obtenus par une méthode approchée au moyen d'une projection optique d'ellipses tracées sur plexiglass et convenablement orientées par rapport au plan de projection.

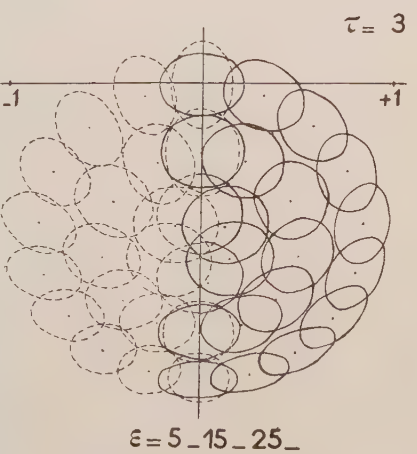
On remarquera sur ces réseaux que l'orientation de l'ellipse projection et son excentricité dépendent de façon très complexe de l'excentricité de l'ellipse du plan d'onde et de la direction d'arrivée de cette onde. Mais il est clair qu'étant donnée une direction d'arrivée déterminée, une ellipse quelconque en projection ne correspond pas nécessairement à une ellipse « réelle » du plan d'onde associé : il y a une relation à respecter entre l'orientation et l'excentricité. La mesure de la polarisation apporte donc en plus d'un renseignement sur l'état de polarisation de l'onde reçue (c'est-à-dire sur τ) une confirmation de l'exactitude des mesures de direction d'arrivée.

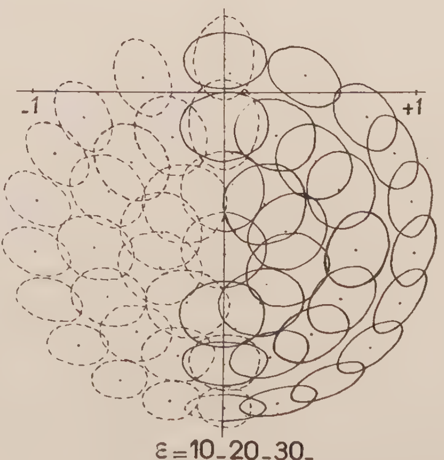


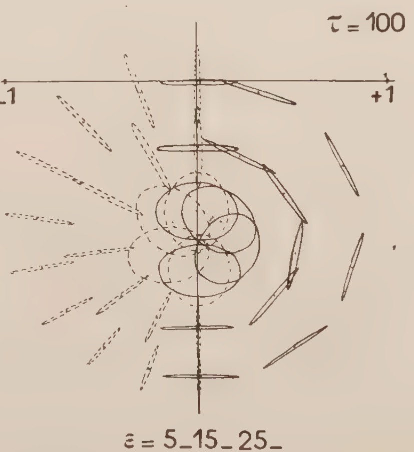












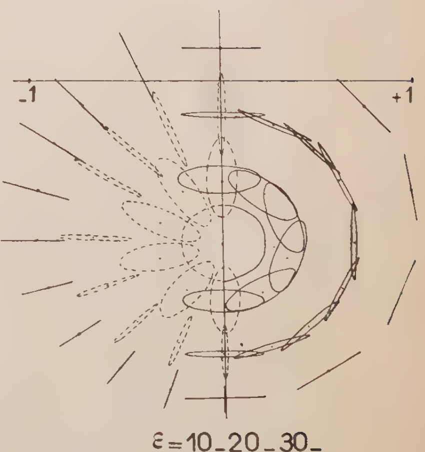


FIG. 19. — Ellipses de polarisation en projection.

6. La mise en œuvre du matériel. Les résultats.

6-1. **La mise en œuvre du matériel.** — Le déploiement de matériel et de personnel nécessité par les mesures est considérable. Chaque station auxiliaire exige au moins un technicien capable d'ériger les antennes, d'établir la liaison hertzienne et de s'assurer du fonctionnement correct de l'appareillage. A la station centrale, outre les deux liaisons hertziennes à établir et à maintenir et la surveillance d'un ensemble de mesures très complexe, il faut assurer la photographie continue des oscillographes (charge et décharge de la caméra toutes les vingt minutes), le contrôle de la qualité des prises de vues (développement des films de 16 mm au fur et à mesure, nécessitant un laboratoire spécial parfaitement équipé, et une forte pratique du traitement des émulsions rapides), le repérage des siffleurs et l'enregistrement magnétophonique synchronisé sur la prise de vues. Un minimum de deux personnes s'impose. Ainsi chaque séance de mesures mobilise de quatre à sept personnes.

Les siffleurs se manifestant principalement la nuit, ce personnel travaille dans des conditions particulièrement pénibles. D'un autre côté, il est pratiquement impossible de prévoir les nuits où des siffleurs se manifesteront, et avec une intensité suffisante pour que les mesures aient une valeur : les séances fructueuses sont donc rares (en moyenne une sur cinq). On cherche évidemment à éviter les déploiements inutiles en n'opérant que pendant les périodes d'activité (liées d'ailleurs à l'activité solaire), mais même dans ces périodes les trous sont nombreux. Enfin, les heures d'apparition des siffleurs sont très variables, sans qu'on puisse même être sûr de l'heure moyenne à attendre. Or, dans la plupart des cas, au moins une des stations auxiliaires fonctionne sur accumulateurs lui assurant une autonomie de 4 à 5 heures, après quoi une recharge d'une dizaine d'heures est nécessaire avant la séance suivante. Le facteur chance a donc une importance considérable.

A ces difficultés imputables aux phénomènes observés s'ajoutent celles provenant des ennuis de matériel (heureusement rares), du temps (l'hiver est la période la plus favorable) en particulier des problèmes causés par le vent dans les aériens qui sont obligatoirement en des emplacements très dégagés (phares, falaises, toitures), des particularités de la propagation aux fréquences élevées utilisées (surtout gênantes lors de l'établissement des liaisons, quoiqu'il soit aussi arrivé de voir des liaisons déjà éprouvées se montrer subitement impraticables). Deux emplacements ont été utilisés avec des modes d'exploitation totalement différents.

— Les premiers essais ont été faits dans la baie du Mont Saint-Michel, la station centrale se trouvant à Granville, les stations auxiliaires à Carteret et au Cap Fréhel. Les bases correspondantes sont très longues (60 km), et les trajets par la route entre la station centrale et les stations auxiliaires assez grands (Carterat 90 km, Fréhel 140 km) empêchaient d'envisager à chaque séance un déploiement à partir de la station centrale. Nous avons donc fonctionné chaque nuit pendant une période de deux semaines, les opérateurs vivant dans le voisinage de leur station. D'autre part, l'éloignement de Paris rendait impensable toute modification un peu conséquente de l'appareillage. Lorsque à la fin des deux semaines des siffleurs se sont enfin manifestés, il est apparu, outre un certain nombre de résultats fondamentaux, la nécessité de revoir la conception de l'ensemble de mesures (voir 4e partie). Le matériel a été alors rapatrié dans la région parisienne où toutes les mesures ultérieures ont eu lieu.

— Le second emplacement, quoique ayant l'avantage considérable d'être près de Paris, a un certain nombre de défauts : les bases sont beaucoup plus courtes (17,5 et 22,5 km), les stations auxiliaires doivent être remises en place à chaque séance et démontées à la fin, le voisinage des lignes de distribution force et de nombreux appareils électriques causent un brouillage des fréquences basses et des parasites impulsifs. C'est surtout l'aspect précaire des stations auxiliaires qui est le plus gênant : en effet, à partir du moment où une séance est décidée, il faut compter environ une heure (trajet et mise en place) avant le début des mesures. Or, ces décisions sont souvent prises lorsqu'on entend les premiers siffleurs et qu'on juge leur nombre et leur force suffisants. Plus d'une fois, les siffleurs avaient disparu lorsque les mesures ont pu commencer. L'une des deux stations auxiliaires est équipée d'une camionette, principalement pour gagner, grâce à une plate-forme de toit, les quelques décimètres nécessaires pour assurer la liaison correcte Est-Ouest. L'autre station est transportée dans une voiture de tourisme.

6-2. **L'enregistrement synchrone sur magnétophone.** — En même temps que la caméra photographie les écrans des oscillographes cathodiques, un magnétophone enregistre les atmosphériques à la sortie d'un des amplificateurs large bande de la partie polarisation.

Pour permettre l'identification de chaque siffleur sur le film et sur la bande magnétique, l'opérateur qui observe les écrans des cathodiques ferme un contact chaque fois qu'un siffleur provoque une déflection notable. Ce contact allume d'une part un témoin néon placé entre les oscillographes et d'autre part provoque l'enregistrement d'un top à 400 périodes sur la demi-piste inférieure de la bande magnétique (la demi-piste supérieure étant réservée à l'enregistrement des phénomènes).

Lorsqu'on examine le film développé on peut ainsi prélever très rapidement les siffleurs. D'autre

part, à la lecture de la bande magnétique les tops 400 périodes actionnent un voyant qui permet de sélectionner les parties utiles de l'enregistrement. Enfin, ce top sert de repère précis pour déterminer à quelle portion exacte du siffleur correspond chaque « tranche » photographiée sur les cathodiques, comme nous allons le préciser.

6-3. **L'analyse spectrale des siffleurs.** — L'enregistrement magnétique des siffleurs jugés intéressants est repris dans un analyseur basse fréquence à tambour magnétique (Sonagraph) qui trace automatiquement un diagramme portant le temps en abscisses, la fréquence en ordonnées (de 50 à 8 000 c/s), un noircissement plus ou moins fort traduisant l'importance de chaque composante spectrale à un instant déterminé. On obtient en une dizaine de minutes une représentation très commode du phénomène qui permet de mesurer la dispersion, de voir si l'on a affaire à un siffleur long ou à un siffleur court, et de dépister les siffleurs d'éclair multiple.

Si par un couplage électrique, on injecte dans l'enregistrement magnétique le signal 400 périodes de repérage, celui-ci se traduit sur le diagramme spectral par un ou plusieurs tirets horizontaux. Une simple mesure de longueur permet de repérer alors sur le diagramme les « tranches » photographiées : avantage considérable, par exemple quand la « largeur » du siffleur a été si faible qu'une seule tranche a été photographiée et qu'on hésite à l'identifier sur le film, ou bien encore lorsque des atmosphériques importants semblent avoir brouillé les oscillogrammes, car un simple coup d'œil permet de repérer la barre verticale correspondant à un tel atmosphérique. Nous avons tenté d'illustrer ces remarques sur la figure 20.

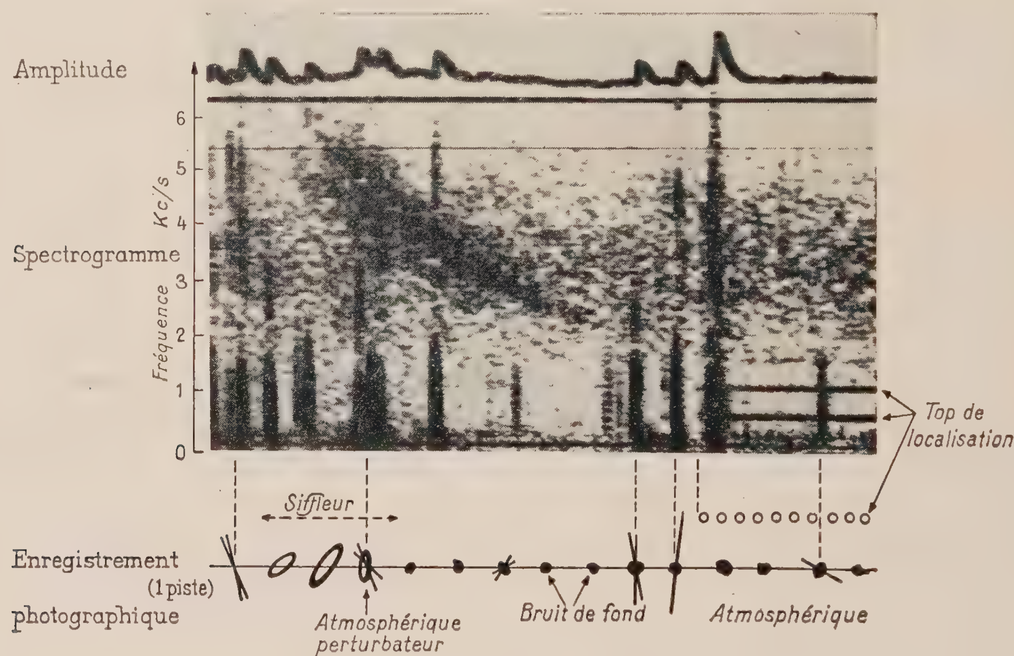


Fig. 20. — Film d'un siffleur et spectrogramme associé.

6-4. **Résultats obtenus avec la première version de l'ensemble de mesures.** — La première version a été essayée dans la baie du Mont Saint-Michel, sur des bases de 60 km. Comme nous l'avons expliqué dans la quatrième partie, cette version avait deux défauts : faible sensibilité et rotations de phases parasites introduites par les circuits des relais hertziens. Malgré le manque de sensibilité, un bon nombre de siffleurs a pu être observé. Les mesures de polarisation, non perturbées dans cette version, étaient utilisables quoique peu précises. Quant au défaut de rotation parasite, nous avons dit qu'il faisait apparaître à la place d'un segment une tache de contour elliptique dont la direction de plus grande extension donnait une mesure correcte du déphasage : nous avons donc pu utiliser quand même les mesures de déphasages, en nous contentant d'une précision moins bonne. Nous avons obtenu les résultats suivants :

6-4.1. Le siffleur, phénomène complexe. — Nous avons tout d'abord constaté qu'on ne pouvait pas parler de la direction d'arrivée d'un siffleur. En effet, au cours d'un même siffleur, de largeur natu-

relle suffisamment grande pour qu'on observe plusieurs « tranches » successives sur le film, les caractéristiques de phase et de polarisation varient considérablement. Les segments de déphasage « tournent », indiquant les déphasages qui varient dans le temps, et par conséquent une direction d'arrivée non fixe. Nous avons évidemment été intrigués par ce phénomène et c'est en cherchant la cause dans l'appareillage que nous avons mis en évidence les rotations parasites dues aux relais hertziens : mais comme expliqué plus haut, ces rotations n'invalident pas complètement ces mesures. D'ailleurs, si le moindre doute subsistait à ce sujet, l'observation que nous avons faite de lois de variation des déphasages très variées et même parfois pour quelques siffleurs de déphasages constants, suffirait à montrer que l'appareillage ne peut être seul mis en cause.

D'autre part, les ellipses de polarisation observées, quoique inutilisables parce que trop petites pour des mesures plus précises, ont révélé une variété de formes et d'orientations incompatibles avec des directions d'arrivée fixes. Il ne saurait être question d'invoquer le facteur τ pour expliquer cette variation, car on ne voit pas bien pourquoi à une direction d'arrivée fixe, et par suite à un trajet déterminé dans la haute atmosphère, comprendrait un τ aussi rapidement variable. D'ailleurs les variations d'orientation, qui, comme nous l'avons dit dans la cinquième partie, sont très liées aux variations de la direction d'arrivée, confirment à elles seules les mesures de déphasages.

6-4.2. La largeur naturelle des siffleurs. — Une explication intéressante de la « largeur » des siffleurs, est la multiplicité des return-strokes dans les éclairs [8]. Cette interprétation est suggérée par l'observation dans les oscillogrammes des siffleurs de battements dûs à des interférences de fréquences variées présentes simultanément. Ces battements peuvent se justifier en admettant le chevauchement de siffleurs composants de mêmes caractéristiques qui se suivent à des intervalles de 30 à 50 millisecondes, ordre de grandeur de l'intervalle entre les return-strokes d'un même éclair.

Nos observations nous conduisent à proposer comme autre explication possible de la largeur des siffleurs les arrivées successives de siffleurs élémentaires provenant d'une seule et même décharge, mais ayant parcouru des chemins voisins suffisamment différents pour justifier cet étalement dans le temps. La vitesse moyenne de propagation des siffleurs étant de l'ordre de 15 000 km/s et la longueur de leur trajectoire d'environ 25 000 km à nos latitudes, on voit que les intervalles de 30 à 50 millisecondes précédemment mentionnés peuvent s'expliquer à partir de différences de longueur de trajets de l'ordre de 500 km, c'est-à-dire de 2 à 3 % du parcours total. Nous montrons en appendice qu'un ordre de grandeur de l'allongement de la trajectoire lorsque celle-ci est légèrement différente de la ligne de force et qu'elle aboutit à une certaine distance d du pied de cette ligne de force, est de 750 km pour $d = 100$ km. Or nous avons vu que les observations de Storey, et d'autres plus récentes d'ailleurs [9], montrent qu'on peut capter le même siffleur dans un rayon de plusieurs centaines de kilomètres.

Nous pensons que cette remarque et les résultats de nos mesures de direction d'arrivée et de polarisation suggèrent comme explication de la « largeur » naturelle des siffleurs l'existence d'un faisceau de trajectoires voisines empruntées par l'énergie

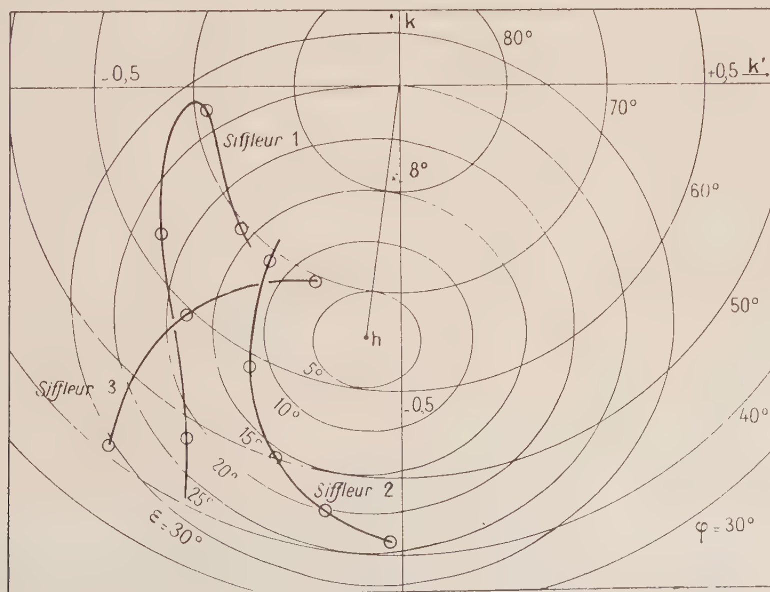


Fig. 21.

autour de la ligne de force moyenne et que c'est les différences de longueur de ces trajectoires qui sont cause de l'étalement du siffleur dans le temps.

6-4.3. La rotation de la direction d'arrivée autour du champ magnétique. — Si nous portons sur un diagramme kk' les points représentatifs des tranches successives d'un siffleur, nous obtenons un lieu qui présente les particularités suivantes : il s'approche rarement à moins de 5° du point h figurant la direction du champ terrestre ; il s'écarte rarement à plus de 25° du point h ; le plus souvent, il semble s'enrouler plus ou moins grossièrement autour du point h, avec parfois rebroussement de chemin.

Nous avons dessiné ci-contre quelques lieux observés par nous et qui illustrent assez bien ce qui précède (*fig.* 21).

Ces résultats peuvent s'interpréter comme suit : un siffleur peut être considéré comme un ensemble de paquets d'ondes, ou « siffleurs élémentaires ». Chaque siffleur élémentaire voyage le long de sa trajectoire propre, tandis que les ondes planes qui le constituent se propagent dans des directions faisant des angles ε faibles avec la trajectoire qui est pratiquement parallèle à la direction moyenne du champ magnétique terrestre.

Si donc nous menons par la direction d'arrivée que nous avons déterminée pour une tranche de siffleur un plan P parallèle à la direction du champ terrestre D, la trajectoire du siffleur élémentaire est une parallèle δ à cette dernière direction située quelque part dans ce plan (*fig.* 22). La direction

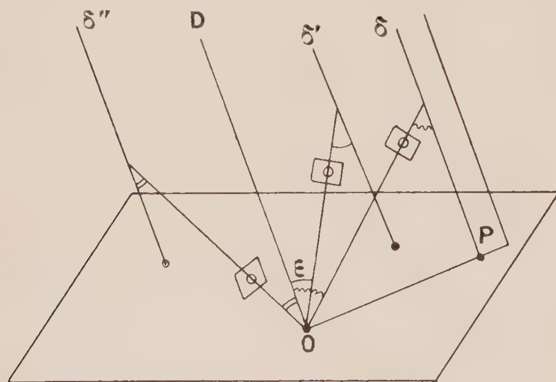


Fig. 22.

d'arrivée des ondes fait avec cette trajectoire l'angle ε que nous évaluons sur le diagramme kk'.

D'après nos mesures, cet angle ε est compris entre 5° et 25°. La théorie magnéto-ionique des siffleurs est donc confirmée dans la mesure où l'angle ε est faible, mais nous avons vu dans la première partie que les surfaces de vitesses radiales ne laissent pas prévoir de singularités pour les directions voisines de celle du champ magnétique.

6-4.4. L'ionisation dans la très haute atmosphère. — Il nous a été donné d'observer plusieurs fois, lors de nuits où les siffleurs notables étaient rares, mais où l'on percevait un fond continu de siffleurs extrêmement faibles, des suites brèves de quelques beaux siffleurs présentant à l'intérieur d'une suite donnée les mêmes caractéristiques de polarisation et de déphasages.

Nous proposons comme explication de cet intéressant phénomène l'apparition subite et très localisée de centres ionisés dans la très haute atmosphère. La présence de siffleurs très faibles montre en effet que les éclairs-source étaient nombreux, et que seule la propagation s'opposait à la formation de siffleurs notables. La faible étendue de la zone ionisée imposait un pinceau de trajectoires bien déterminées aux siffleurs éventuels, ce qui explique l'identité des caractéristiques et de leur variation dans le temps. La durée de vie de ces centres ionisés est faible, de l'ordre de quelques minutes.

6-5. **Résultats obtenus avec la dernière version de l'ensemble de mesures.** — La dernière version de l'ensemble a été utilisée dans la région parisienne sur des bases de l'ordre de 20 km. Grâce à une sensibilité grandement augmentée, elle a permis des mesures plus précises, surtout en ce qui concerne la polarisation. La suppression de l'effet de rotation parasite a rendu les mesures de déphasages complètement valables. Malheureusement, après la mise au point de cet ensemble, il n'y a eu que de très rares apparitions de siffleurs, et toujours de faible durée (une nuit). Nous n'avons donc eu que peu d'enregistrements. Les résultats suivants ont pu cependant être obtenus.

6-5.1. Directions d'arrivée. — L'allure générale de la variation de la direction d'arrivée dans le temps a été confirmée, ainsi que les faibles valeurs de l'angle d'arrivée. Il n'a toujours pas été observé d'angle inférieurs à 5 degrés.

6-5.2. Siffleurs a évolution rapide. — Des variations extrêmement rapides de la direction d'arrivée (confirmées d'ailleurs par des variations correspondantes de la polarisation en projection) ont été observées : une « tranche » de siffleurs se résolvant parfois en un écheveau d'ellipses toutes distinctes avec passage continu d'une ellipse à la suivante. La direction d'arrivée ne peut pas alors être considérée comme fixe pendant un temps aussi bref que le millième de seconde. Nous pensons que ce phénomène se présente pour des positions particulières des stations de mesures par rapport à la gerbe des trajectoires des siffleurs élémentaires.

L'interprétation des enregistrements est alors très complexe puisqu'il faut associer correctement deux à deux les divers déphasages observés. On y arrive en passant par continuité d'un motif à l'autre et en s'aidant de la polarisation pour éliminer les orientations incompatibles. Les caractéristiques de l'enregistrement photographique (vitesse du film et modulation de brillance) étaient mal adaptées à ce genre de phénomène.

6-5.3. La polarisation. — La polarisation observée est toujours fortement elliptique. L'orientation et l'excentricité des ellipses sont en général compatibles avec la direction d'arrivée par les mesures de déphasages, des cas douteux se produisant parfois pour les variations rapides mentionnées plus haut.

Nous avons représenté ci-contre un magnifique siffleur tournant à évolution rapide (*fig.* 23) en

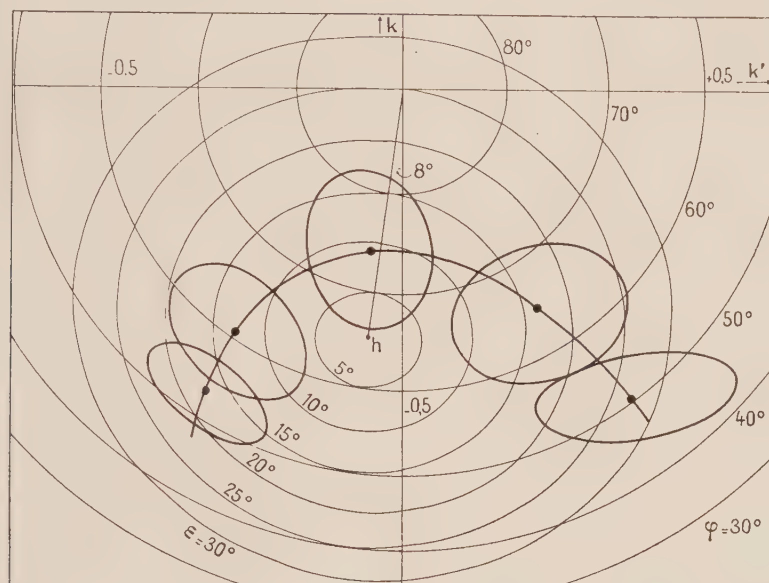


Fig. 23.

chaque point duquel nous avons reporté les ellipses de polarisation correspondantes. On pourra voir par comparaison avec la planche d'ellipses de polarisation $\tau = 3$ que les formes de ces ellipses confirment bien les mesures de direction d'arrivée : c'est en fait un cas typique où la polarisation a permis de lever des doutes sur les associations des déphasages deux à deux.

6-5.4. Le τ équivalent. — Le peu de résultats en notre possession indique nettement un τ équivalent plus élevé que ne le laissent prévoir les conséquences de la théorie magnéto-ionique que nous avons développées dans la cinquième partie. Nous avons observé couramment des ellipses dont le rapport des axes est 1/3 ou moins, pour des angles ε de l'ordre de 20°, ce qui conduirait à un τ de l'ordre de 3, c'est-à-dire à des densités électroniques de l'ordre de 30 électrons par cm³, 10 fois plus faibles que celles proposées par Storey pour expliquer la dispersion des siffleurs.

Pour évaluer cette dispersion, Storey admet comme nous un τ représentatif des conditions moyennes sur la trajectoire, mais l'expression qu'il obtient n'est valable que si τ est nettement plus petit que 1, ce qui n'est pas le cas pour notre estimation de la polarisation.

Cette limitation sur τ est d'ailleurs aussi une condition de validité des résultats obtenus par Storey à partir de l'approximation quasi-longitudinale, et exposés à la fin de notre première partie. Il est donc possible que les calculs de Storey doivent être repris plus en détail sans la simplification $\tau \ll 1$. Mais ce travail sort du cadre que nous nous sommes fixé.

6-5.5. Les variations de τ au cours d'un même siffleur. — Enfin les mesures de polarisation ont montré que le τ équivalent pouvait varier non seulement d'un siffleur au suivant, mais encore d'un siffleur élémentaire à l'autre au cours d'un même siffleur. Ce dernier résultat, rapproché des remarques que nous avons faites au sujet des ionisations fugitives et très localisées de la très haute atmosphère, semble indiquer que des inhomogénéités très grandes de la densité électronique se

produisent dans ces régions, au point que des trajectoires relativement voisines rencontrent des conditions très différentes.

7. Conclusion.

Nous nous étions assignés deux objectifs au commencement de cette étude : déterminer l'angle d'arrivée des siffleurs, et vérifier si la polarisation mesurée est compatible avec une propagation dans un milieu ionisé en présence d'un champ magnétique.

Les observations ont très rapidement montré que le problème est complexe. On ne peut parler de la direction d'arrivée d'un siffleur, ce dernier étant constitué par une succession de siffleurs élémentaires arrivant en apparence de directions différentes. Autre particularités inattendues : si les angles de direction d'arrivée avec le champ magnétique sont toujours assez faibles, on n'observe pas d'angles inférieurs à 5° et ces directions tournent autour du champ magnétique terrestre. Nous suggérons comme explication de ces phénomènes l'existence d'un faisceau de trajectoires voisines empruntées par l'énergie autour de la ligne de force moyenne : les différences de longueur de ces trajectoires sont cause de l'étalement du siffleur dans le temps et leur disposition spatiale par rapport à l'ensemble des stations des mesures est responsable de la variation de la direction d'arrivée. L'énergie se propage par rapport à ces trajectoires, qui sont d'ailleurs sensiblement parallèles au champ terrestre local, dans des directions faisant avec celle-ci un angle toujours faible compris entre 5° et 25°.

Les mesures de polarisation confirment dans l'ensemble les déterminations de directions d'arrivée, mais l'observation fréquente de rapports des axes des ellipses de polarisation inférieurs à 1/3 pour des angles plus petits que 25° semble indiquer des densités électroniques dans la très haute atmosphère environ 10 fois plus faibles que celles proposées par Storey pour expliquer la dispersion des siffleurs.

Il paraît donc nécessaire de reprendre le développement de l'approximation quasi-longitudinale de Booker dans le cas des siffleurs avec des hypothèses plus générales que celles de Storey ($x/y \geqslant 1$), afin d'essayer de justifier les dispersions observées à partir de densités électroniques plus faibles. Il est possible qu'on mette alors en évidence des singularités pour les directions de propagation très proches de celle du champ terrestre, comme paraissent l'indiquer nos mesures.

Nous n'avons pas pu, par suite des circonstances défavorables, adjoindre à ce travail une partie statistique basée sur un très grand nombre d'observations. C'est un de nos objectifs futurs, ainsi que la modification de nos procédés d'enregistrement pour les rendre utilisables avec les siffleurs à variation rapide.

Enfin, des résultats intéressants ont été obtenus sur l'aspect de l'ionisation dans la très haute atmosphère, mettant en évidence l'apparition de zones d'ionisation fugitive de très faible extension.

APPENDICE

Sur le champ magnétique terrestre

La distribution du champ à la surface de la terre est approximativement celle d'un aimant placé au centre de la terre. Les composantes radiale et tangentielle du champ étant

$$H_{\mathrm{R}} = 2M \cos \theta / r^3 ; \qquad H_{\mathrm{T}} = M \sin \theta / r^3$$

l'angle du champ magnétique avec le rayon vecteur est donné par

$$\operatorname{tg} V = \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{d\theta}.$$

Par intégration on obtient l'équation polaire d'une ligne de force :

$$r = r_0 \sin^2 \theta$$

r_0 correspondant à l'apex de cette ligne de force.

L'inclinaison étant de 65° à Paris on calcule $r_0 = 2{,}15\,R$, R étant le rayon terrestre. La ligne de force correspondante a été tracée (*fig.* 17) et on y a porté la valeur de H en divers points, suivant la loi :

$$H = (M/r)\,(3 \cos^2 \theta + 1)^{1/2}.$$

On calcule aisément la longueur de la portion de ligne de force située au-dessus d'une altitude donnée r : c'est

$$S = (r_0/\sqrt{3}) \left(x + \frac{1}{2} \operatorname{sh} 2x \right)$$

avec

$$\operatorname{sh} x = \sqrt{3} \cos \theta \quad \text{et} \quad r = r_0 \sin^2 \theta.$$

La longueur totale du parcours d'un siffleur à la latitude de Paris s'obtiendra pour $r = R$, $r_0 = 2{,}15\,R$, et elle est voisine de 25 000 km.

On remarque que H varie relativement peu autour de 0,05 gauss au-dessus de $r = 1{,}6\,R$: la longueur du parcours effectué dans ces conditions est de 15 000 km, soit les 3/5 du parcours total. L'hypothèse simplificatrice de la cinquième partie s'appuie sur cette considération.

Sans chercher à calculer la longueur exacte des trajectoires possibles des siffleurs, on peut estimer grossièrement la longueur d'une telle trajectoire partant du pied austral de la ligne de force de référence et arrivant à une colatitude θ dans l'hémisphère boréal. Cette longueur l est comprise entre

la longueur L de la ligne de force de référence et celle L' de la ligne de force arrivant au même point que cette trajectoire voisine : nous prendrons $l = (L + L')/2$. Ces deux lignes de force étant très voisines, on obtient leur différence de longueur en différentiant l'expression de l'arc déjà obtenu. Il vient

$$dS = -2 (\sin \theta)^{-1} (S \cos \theta + R \operatorname{ch} x) \, d\theta.$$

Ce qui donne, à la latitude de Paris, $dS = 1\,500$ km/degré, soit pour la trajectoire du siffleur $dS = 750$ km/degré.

Autrement dit, pour deux siffleurs élémentaires, issus d'un même éclair mais arrivant par deux trajectoires voisines en deux points du même méridien distants d'environ 100 km, il y a une différence de parcours d'environ 750 km qui correspond pour une vitesse de propagation de 15 000 km/s à un décalage dans les temps d'arrivée de 50 millisecondes. Le processus d'élargissement suggéré dans la sixième partie permet donc d'expliquer la longueur observée pour les siffleurs en postulant des zones d'arrivée ayant des dimensions de l'ordre de quelques centaines de kilomètres, ce qui est conforme aux observations de Storey et autres [9].

Manuscrit reçu le 20 novembre 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Barkhausen, *Physik Z.*, 1919, **20**, 401.
[2] Eckersley, *Phil. Mag.*, 1925, **49**, 1250.
[3] Barkhausen, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 1930, **18**, 1115.
[4] Burton et Boardman, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 1933, **21**, 1476 et *Bell Syst. Tech. J.*, 1933, **12**, 498.
[5] Eckersley, *Nature* (London), 1935, **135**, 104.
[6] Storey, *Proc. Royal Soc.*, London, A 1953, **246**, 113.
[7] Potter, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 1951, **39**, 1067.
[8] Rivault, Note préliminaire du L. N. R., n° 191.
[9] Crary, Helliwell et Chase, *J. Geoph. Research.*, 1956, **61**, 35.

CALCUL DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES PRINCIPALES DE LA MOLÉCULE DE BENZÈNE

Par JEAN BAUDET, JEAN GUY et JACQUES TILLIEU,
Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux
et Groupe de Chimie Théorique de l'École Polytechnique.

Résumé. — La méthode d'approximation, que nous avions précédemment utilisée pour le calcul des susceptibilités diamagnétiques de nombreuses molécules organiques non aromatiques, est appliquée au benzène. Tandis que les valeurs théoriques et mesurées sont proches (écart relatif de 7 %) pour un champ dirigé perpendiculairement au plan de la molécule, on constate par contre une différence plus sensible pour l'autre susceptibilité principale (34 % environ). Un calcul plus élaboré permet d'amener $\chi_{\perp}$ à 6 °/₀₀ de l'expérience mais ne conduit à aucune amélioration pour $\chi_{//}$. Malgré tout, ces résultats apparaissent comme les meilleurs obtenus jusqu'à présent à notre connaissance.

Abstract. — The approximation method we previously used for the calculation of the diamagnetic susceptibilities of many non-aromatic organic molecules, is now applied to benzene. The theoretical and experimental values are quite close (relative difference of 7 %) when the field direction is normal to the molecular plane ; on the other hand, a greater discrepancy is observed for the other principal susceptibility (about 34 %). With the aid of a more elaborate calculation, the difference for $\chi_{\perp}$ is lowered to 6 °/₀₀ but $\chi_{//}$ remains practically unchanged. However, as far as we know, these results are the best obtained up till now.

Les calculs relatifs aux susceptibilités magnétiques principales du benzène présentent un double intérêt :

a) La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux est ici possible non seulement pour la susceptibilité moyenne, qui était la seule grandeur mesurée dans le cas des molécules envisagées jusqu'à maintenant [1], mais aussi pour l'anisotropie qui a pu être atteinte par des mesures sur des monocristaux de benzène [2]. Ceci nous permet de mieux apprécier les conséquences des approximations nécessitées par la théorie [3].

b) L'anisotropie calculée du benzène peut servir de référence pour la détermination en valeur absolue de l'anisotropie d'autres molécules de nature polycyclique, puisque nous disposons de la méthode de London qui conduit seulement à des valeurs relatives rapportées à l'anisotropie du noyau benzénique [4]. Il convient de noter que divers essais ont déjà été effectués pour connaître l'anisotropie absolue théorique du benzène, soit par la méthode de Pauling qui cherche à adapter la formule classique de Langevin [5], soit par des modifications de la méthode originale de London [6] ; ceux-ci dépendent toutefois d'un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, en particulier de celle qui attribue l'anisotropie aux seuls électrons π en négligeant le rôle des électrons σ (les résultats sont généralement trop faibles dans ces conditions).

Nous avons donc entrepris le calcul des trois susceptibilités principales de la molécule de benzène en nous servant de la théorie générale [3] qui nous avait déjà fourni de bons résultats dans de nombreux cas [1], et nous supposons que la fonction propre de la molécule (dans son état fondamental) est correctement décrite par un produit non antisymétrisé d'orbitales monoélectroniques, elles-mêmes combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (méthode des orbitales moléculaires L C A O).

I. Susceptibilités des électrons *s* et σ.

— Les calculs relatifs aux susceptibilités des électrons 1*s* du carbone (on suppose que ceux-ci ne participent aucunement aux liaisons) ou à celles des liaisons σ C — C et C — H ne présentent pas de particularités à signaler par rapport aux déterminations déjà effectuées dans des cas semblables [7] ; il convient seulement de tenir compte de la variation des distances internucléaires.

Les orbitales moléculaires localisées décrivant les liaisons σ dériveront des orbitales atomiques hybrides trigonales du carbone tandis que les distances choisies seront les suivantes :


C — C 1,39 Å et C — H 1,08 Å

Quant aux fonctions orbitales atomiques, leurs formes analytiques sont celles de Slater [8], avec les charges nucléaires effectives indiquées par Coulson [9]. Enfin, pour les liaisons C — H dont la polarité est mal connue, nous admettons que l'orbitale moléculaire localisée

$$\psi = N(\psi_C + \psi_H)$$

est acceptable, où ψ_C et ψ_H sont respectivement les

orbitales atomiques normalisées convenables associées au carbone et à l'hydrogène. Les résultats obtenus avec ces hypothèses se trouvent réunis dans le tableau I où $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$ désignent les susceptibilités correspondant à la direction parallèle et aux directions perpendiculaires à l'axe de la liaison.

TABLEAU I

($-\chi_M . 10^6$ u. e. m.)

LIAISONS (A 2 ÉLECTRONS)	$\chi_{//}$	χ^L	$\chi^+_{\perp}$	$\chi_{\perp}$	$\bar{\chi}$
—	—	—	—	—	—
Électrons 1s de C	0,15	0,15		0,15	0,15
C — C	2,09	3,83	— 0,78	3,05	2,73
C — H	3,41	4,45	— 0,24	4,21	3,94

II. **Susceptibilités des électrons π.** — Si l'on note par ψ_i (i = A, B, C, D, E, F) l'orbitale atomique $2p_z$ (cf. *fig.* 1) attachée au carbone i, les

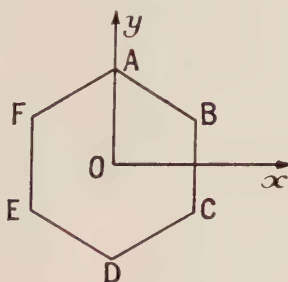


FIG. 1.

trois paires d'électrons π du benzène peuvent être décrites par l'ensemble suivant [10] :

— une orbitale moléculaire totalement symétrique, non dégénérée

$$\psi_1 = N_1(\psi_A + \psi_B + \psi_C + \psi_D + \psi_E + \psi_F) \quad (1)$$

— deux orbitales dégénérées, par exemple

$$\begin{cases} \psi_2 = N_2(\psi_A + \psi_B - \psi_D - \psi_E) & (2) \\ \psi_3 = N_3(\psi_A - \psi_B - 2\psi_C - \psi_D + \psi_E + 2\psi_F). & (3) \end{cases}$$

A. SUSCEPTIBILITÉS POUR L'ORBITALE SYMÉTRIQUE. — Les termes de Langevin

$$\chi^L_{uu} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int (v^2 + w^2)\, \psi_1^2\, d\tau = \chi^L_v + \chi^L_w \quad (4)$$

$$\left(u, v, w = x, y, z\, ; \quad \chi^L_u = -\frac{e^2}{2mc^2}\int u^2\, \psi_1^2\, d\tau\right) \quad (4')$$

ont tout d'abord été évalués en tenant compte de l'existence d'un plan nodal pour ψ_1, coïncidant avec le plan des divers noyaux, car il convient de conduire séparément les calculs dans chacun des sous-espaces limités par des surfaces nodales en choisissant pour chacun de ceux-ci une origine située au centre de gravité électronique partiel [3]. Les termes correctifs paramagnétiques définis par $\chi^+_{uu} = \chi_{uu} - \chi^L_{uu}$ sont ensuite déduits de la formule

$$\chi^+_{uu} = -\frac{(\chi^L_v - \chi^L_w)^2}{\chi^L_v + \chi^L_w} \quad (5)$$

déjà utilisée pour toutes les liaisons σ. On remarquera que la symétrie D_{6h} conservée par ψ_1 entraîne $\chi^L_x = \chi^L_y$ d'où $\chi^+_{zz} = 0$.

B. SUSCEPTIBILITÉS POUR LES ORBITALES DÉGÉNÉRÉES. — L'application du champ magnétique $\boldsymbol{H}$ a pour effet de lever la dégénérescence existant entre les orbitales moléculaires ψ_2 et ψ_3. A partir de celles-ci, il convient donc de former des combinaisons linéaires adaptées à la perturbation, c'est-à-dire telles que la matrice associée au potentiel perturbateur (potentiel comportant un terme en $\boldsymbol{H}$ et un terme en $\boldsymbol{H} \otimes \boldsymbol{H}$) soit diagonale. Deux cas doivent maintenant être distingués, suivant que $\boldsymbol{H}$ est appliqué normalement ou parallèlement au plan de la molécule.

1) *Champ* $\boldsymbol{H}$ *normal au plan du cycle benzénique.* — Il est assez facile de vérifier, par de simples considérations de symétrie, que

$$< \psi_2|M_z|\psi_3 > \neq 0 \text{ (1)}$$

où $M_z = \frac{h}{2\pi i}\left[x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right]$ est l'opérateur associé à la composante suivante Oz du moment orbital. On a, d'autre part

$$< \psi_2|M_z|\psi_2 > = < \psi_3|M_z|\psi_3 > = 0$$

et la dégénérescence se trouve levée par la perturbation du premier degré en $\boldsymbol{H}$. Les fonctions adaptées à la perturbation seront nécessairement

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 \pm i\psi_3).$$

Ces fonctions présentent l'inconvénient de devenir complexes alors que la théorie relative au calcul des termes correctifs χ^+ a été établie seulement pour des fonctions réelles pures. Il est utile de noter que ces deux nouvelles orbitales moléculaires correspondent à la même densité électronique puisque

$$\psi^*_+\, \psi_+ = \psi^*_-\, \psi_- = \psi_+\, \psi_- = \frac{1}{2}[\psi_2^2 + \psi_3^2]. \quad (6)$$

De plus, cette densité respecte la symétrie D_{6h} comme on peut le voir directement à partir des relations (2) et (3) après calcul des coefficients de normalisation N_2 et N_3 ($\sqrt{3}N_2 = N_3$), ou encore

(1) Notations : $< \psi_1|A|\psi_2 > = \int \psi_1^*\, A\, \psi_2$, etc.

en vérifiant que ψ_+ et ψ_- admettent les expressions équivalentes

$$\psi_+ = N_+[\psi_A + e^{-i\pi/3}\,\psi_B + e^{-2i\pi/3}\,\psi_C + e^{-i\pi}\,\psi_D + e^{-4i\pi/3}\,\psi_E + e^{-5i\pi/3}\,\psi_F]$$

$$\psi_- = N_-[\psi_A + e^{i\pi/3}\,\psi_B + e^{2i\pi/3}\,\psi_C + e^{i\pi}\,\psi_D + e^{4i\pi/3}\,\psi_E + e^{5i\pi/3}\,\psi_F] \qquad (7)$$

avec $|N_+| = |N_-|$.

D'autre part, chacune des orbitales ψ_+ et ψ_- considérée séparément donne lieu à un moment magnétique permanent mais les effets de ceux-ci se compensent exactement, par suite de l'égalité

$$< \psi_+|M_z|\psi_+ > = - < \psi_-|M_z|\psi_- > \neq 0 \qquad (8)$$

et étant donné que les orbitales se trouvent complètement occupées : le moment permanent résultant continue par conséquent de rester nul.

Après ces quelques remarques, il devient possible de poursuivre la méthode de calcul du coefficient correctif χ^+ pour ce cas particulier, si nous prenons comme précédemment une fonction perturbée en présence du champ $\mathcal{H}_z$ identique à $\psi_\pm$ multipliée par $(1 + a.\mathcal{H}_z.xy)$, à cette différence près que le paramètre a ne sera plus nécessairement imaginaire pur. On trouve dans ces conditions (pour deux électrons)

$$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{2mc^2} < \psi_\pm|x^2 + y^2|\psi_\pm > + \frac{2e}{mc}[a^* < \psi_\pm|xyM_z|\psi_\pm > + a < \psi_\pm|xyM_z|\psi_\pm >^*] - \frac{h^2|a|^2}{2\pi^2 m} < \psi_\pm|x^2 + y^2|\psi_\pm >. \qquad (9)$$

Or, étant donnés les caractères de symétrie des fonctions ψ_+ et ψ_-, le terme entre crochets de l'expression (9) (du premier degré en a) est nul, si bien que l'extremum de χ^+_{zz} sera obtenu pour $a = 0$.

Dans le cadre de notre approximation actuelle, nous n'avons pas à tenir compte ici d'un terme correctif (exactement comme dans le cas de l'orbitale symétrique) et le calcul se réduit finalement à celui de $\chi^L_{zz} = \chi_{zz}$.

2) *Champ **H** parallèle au plan du cycle benzénique.* — On peut tout d'abord vérifier sans grandes difficultés la nullité des éléments matriciels suivants :

$$< \psi_2|M_x|\psi_3 >, \qquad < \psi_2|M_y|\psi_3 >,$$
$$< \psi_2|M_x|\psi_2 >, \qquad < \psi_3|M_y|\psi_3 >,$$

ce qui signifie que la dégénérescence ne se trouve pas levée par les termes du premier degré en $\boldsymbol{H}$ appartenant au potentiel perturbateur. On a, d'autre part :

$$< \psi_2|x^2 + z^2|\psi_3 > = < \psi_2|y^2 + z^2|\psi_3 > = 0$$

tandis que les éléments

$$< \psi_2|x^2 + z^2|\psi_2 >, \qquad < \psi_2|y^2 + z^2|\psi_2 >,$$
$$< \psi_3|x^2 + z^2|\psi_3 >, \qquad < \psi_3|y^2 + z^2|\psi_3 >,$$

seront tous différents de zéro.

Nous constatons de cette manière que la dégénérescence est effectivement levée par les termes perturbateurs en $\boldsymbol{H} \otimes \boldsymbol{H}$, et ce sont précisément les fonctions ψ_2 et ψ_3 primitivement choisies qui conviennent pour la direction du champ $\boldsymbol{H}$ actuellement étudiée.

En dehors du plan xOy, les fonctions ψ_2 et ψ_3 possèdent chacune un autre plan nodal perpendiculaire au cycle : ce plan passe par les sommets C et F pour ψ_2 ; il est médiateur des liaisons AB et ED pour ψ_3 (cf. *fig.* 1). Il n'a malheureusement pas été possible de tenir compte de ces plans nodaux d'une manière totalement rigoureuse et nous n'avons pu déterminer la position du centre de gravité électronique de chaque espace partiel que moyennant une légère erreur par défaut. Cette difficulté numérique introduit une petite erreur par excès au cours de la détermination des susceptibilités principales.

Par suite de la symétrie sénaire présentée par la densité électronique globale associée aux électrons occupant les orbitales ψ_2 et ψ_3, la susceptibilité correspondant à cet ensemble de 4 électrons doit être la même quelle que soit la direction considérée pour $\boldsymbol{H}$, dès que celle-ci appartient bien au plan de la molécule. Cette remarque impose l'égalité

$$\chi_{xx}(\psi_2) + \chi_{xx}(\psi_3) = \chi_{yy}(\psi_2) + \chi_{yy}(\psi_3) \qquad (10)$$

qui serait rigoureuse si ψ_2 et ψ_3 étaient les fonctions propres exactes adaptées au problème et si les formules de calcul des susceptibilités n'étaient pas approximatives. Comme ce n'est pas le cas, nous avons entrepris séparément le calcul avec les deux fonctions et nous avons utilisé ultérieurement comme évaluation de $\chi_{xx} = \chi_{yy}$ la plus petite des deux valeurs absolues obtenues et correspondant à l'un des membres de l'égalité (10). Cette manière de procéder est conforme aux principes généraux

TABLEAU II

($-\chi_M \cdot 10^6$ u. e. m.)

ORBITALE (complète à 2 électrons)	χ_{zz}	χ^L_z	χ^L_x	χ^L_y	χ^+_{xx}	χ^+_{yy}	χ_{xx}	χ_{yy}
ψ_1 (totalement symétrique)	17,36	0,78	8,68	8,68	— 6,59	— 6,59	2,87	2,87
dégénérées ψ_2	19,07	1,04	1,34	4,94	— 2,56	— 0,08	3,42	2,34
dégénérées ψ_3			4,41	2,14	— 0,39	— 2,10	2,79	3,35

de la méthode de variation ; elle doit également permettre de corriger dans une certaine mesure l'effet de l'erreur par excès précédemment signalée. Les divers résultats obtenus se trouvent indiqués dans le tableau II.

On notera que c'est le total

$$\chi_{vv}(\psi_2) + \chi_{vv}(\psi_3) = -5{,}69.10^{-6}$$

(cf. dernière colonne du tableau II) qu'il convient de retenir pour la susceptibilité des 4 électrons occupant les orbitales dégénérées lorsque $\boldsymbol{H}$ est parallèle au plan de la molécule. Il est par ailleurs intéressant de constater que cette valeur est très proche de $-5{,}74.10^{-6} = 2\chi_{xx}(\psi_1) = 2\chi_{vv}(\psi_1)$. Avec la technique d'approximation actuellement utilisée, les contributions de ψ_1, ψ_2, et ψ_3 à la susceptibilité χ_{uu} ($u = x$ ou y) nous apparaissent comme très voisines.

III. **Susceptibilités principales, susceptibilité moyenne et anisotropie du benzène.** — Les résultats groupés dans les tableaux I et II nous permettent maintenant d'obtenir les susceptibilités principales de la molécule de benzène, en tenant compte de la nature tensorielle de ces grandeurs. Nous avons pour la direction normale au plan du cycle :

$$\chi_{zz} = 6\chi(1s\ \mathrm{C}) + 6\chi_{\perp}(\mathrm{CC}) + 6\chi_{\perp}(\mathrm{CH}) + \chi_{zz}(\psi_1) + 2\chi_{zz}(\psi_+ \text{ ou } \psi_-) \quad (11)$$

$$\chi_{zz} = -99{,}96.10^{-6}.$$

Ensuite, pour toute direction parallèle au plan du cycle, nous trouvons :

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = 6\chi(1s\ \mathrm{C}) + 2\chi_{//}(\mathrm{CC}) + 4\chi_{//}(\mathrm{CC}) \quad (12)$$

$$\cos^2\frac{\pi}{3} + 4\chi_{\perp}(\mathrm{CC})\sin^2\frac{\pi}{3} + 2\chi_{//}(\mathrm{CH}) + 4\chi_{//}(\mathrm{CH})$$

$$\cos^2\frac{\pi}{3} + 4\chi_{\perp}(\mathrm{CH})\sin^2\frac{\pi}{3} + \chi_{vv}(\psi_1) + \chi_{vv}(\psi_2) + \chi_{vv}(\psi_3)$$

soit numériquement

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = -47{,}74.10^{-6}$$

La susceptibilité moyenne molaire devient dans ces conditions :

$$\chi_M = \frac{1}{3}(\chi_{zz} + 2\chi_{xx}) = -65{,}15.10^{-6} \quad (13)$$

et l'anisotropie :

$$\Delta = |\chi_{zz} - \chi_{xx}| = 52{,}22.10^{-6}. \quad (14)$$

Les valeurs expérimentales de comparaison dont nous disposons [2] sont $\chi_{zz}^{(e)} = -93{,}1.10^{-6}$ et $\chi_{xx}^{(e)} = -35{,}70.10^{-6}$, si bien que les valeurs qui viennent d'être calculées apparaissent comme entachées d'une erreur de 7,4 % pour χ_{zz} et de 33,7 % pour $\chi_{xx} = \chi_{yy}$. Ce dernier écart est très nettement supérieur à tous ceux que nous avions constatés jusqu'à maintenant et ceci nous a incités à rechercher des améliorations de notre méthode d'approximation.

IV. **Recherche d'une meilleure approximation pour les susceptibilités liées à l'orbitale π totalement symétrique.** — Étant donné que les résultats numériques ont toujours été satisfaisants pour les composés ne comportant que des orbitales de type σ, il paraît vraisemblable que la plus grande cause d'erreur provient de l'estimation des susceptibilités associées aux électrons π. Un examen, même superficiel, de la forme analytique de ψ_1 d'une part, de ψ_2 et ψ_3 (ou de ψ_+ et ψ_-) d'autre part, plaide en faveur de cette hypothèse car la répartition des électrons ne présente plus une symétrie de révolution autour d'un axe, mais seulement une symétrie sénaire par rapport à l'axe passant par le centre de l'hexagone benzènique et normal à son plan.

Pour la recherche d'une meilleure technique d'approximation, nous nous sommes bornés à l'étude de l'orbitale ψ_1, celle-ci présentant l'avantage d'être réelle et de ne pas introduire de complications dues à la dégénérescence. Les comportements respectifs de ψ_1 et des orbitales dégénérées au cours de la précédente évaluation (cf. tableau II et fin du paragraphe II) nous laissent en effet présager que leurs contributions resteront du même ordre de grandeur, ce qui devrait conduire à des corrections relatives analogues. Pour ce nouveau calcul concernant ψ_1, nous avons utilisé une forme modifiée de la théorie générale, forme mise au point à propos d'une étude critique des approximations utilisées jusqu'à maintenant [11] et dont nous rappelons très brièvement les grandes lignes.

En introduisant la fonction (connue en principe) $F_u(\varphi_u)$ ne dépendant que de la variable angulaire φ_u (angle de rotation autour de l'axe Ou) et définie par l'intégrale

$$F_u(\varphi_u) = \int_0^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_u^3\, \psi_1^2\, \mathrm{d}\rho_u\, \mathrm{d}u \quad (15)$$

(les coordonnées utilisées u, ρ_u, φ_u sont de type cylindrique avec Ou comme axe polaire)
et en admettant que la fonction G_u, définie par l'orbitale perturbée $\psi_1[1 + i\mathcal{H}_u . G_u]$ en présence du champ $\mathcal{H}_u$, est de la forme

$$G_u = \rho_u^2\, \Phi_u(\varphi_u) \quad (16)$$

il apparaît que la nouvelle fonction inconnue $\Phi_u(\varphi_u)$ doit satisfaire à l'équation différentielle suivante obtenue par application du principe de variation :

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi_u}{\mathrm{d}\varphi_u^2} + \frac{\mathrm{d}(\mathrm{Log}\, F_u)}{\mathrm{d}\varphi_u} . \frac{\mathrm{d}\Phi_u}{\mathrm{d}\varphi_u} - 4\Phi_u = \frac{\mathrm{d}(\mathrm{Log}\, F_u)}{\mathrm{d}\varphi_u}. \quad (17)$$

C'est cette équation (17) que nous allons maintenant utiliser de deux manières différentes suivant la direction supposée du champ $\boldsymbol{H}$, après avoir remarqué que l'approximation employée jusqu'à présent consiste à admettre que

$$\Phi_u(\varphi_u) = \alpha \sin 2\varphi_u \quad (18)$$

est acceptable comme solution approchée de (17).

A. Susceptibilité suivant une direction normale au plan de la molécule. — Nous avons vu au paragraphe II-A que le terme correctif paramagnétique χ_{zz}^{+} est égal à zéro lorsque l'on s'en tient à l'approximation (18). Par suite du remplacement des axes d'ordre 2 (présents dans les liaisons σ homonucléaires) par un axe d'ordre 6, la transformation la plus naturelle de l'hypothèse (18) consiste à poser

$$\Phi_z(\varphi_z) = \alpha \sin 6\varphi_z. \tag{19}$$

Cette dernière relation étant admise, l'équation (17) pourra réciproquement servir à déterminer $F_z(\varphi_z)$, si bien que l'on arrivera à se faire une idée de la validité de (19) en comparant (au moins pour certaines valeurs de l'angle φ_z) les deux fonctions F_z obtenues, l'une à partir de la définition (15), l'autre par l'intermédiaire de (17). De cette dernière équation, présentée sous la forme

$$\frac{\mathrm{d}\,(\mathrm{Log}\,F_z)}{\mathrm{d}\varphi_z} = -\frac{40\alpha \sin 6\varphi_z}{1 - 6\alpha \cos 6\varphi_z} = -\frac{10}{9}\cdot\frac{\mathrm{d}(1 - 6\alpha\cos 6\varphi_z)}{1 - 6\cos 6\varphi_z}$$

on tire immédiatement

$$F_z(\varphi_z) = \frac{K}{(1 - 6\alpha \cos 6\varphi_z)^{10/9}}. \tag{20}$$

Cette forme analytique est bien susceptible de rendre compte des variations assez faibles de F_z entre ses extrema successifs qui doivent être écartés de 30° en respectant la symétrie du noyau benzènique. Quant aux deux constantes K et α, nous pouvons les obtenir à l'aide de (15) en calculant la valeur de F_z pour un maximum et un minimum successifs, soit pour $\varphi_z = 0$ et $\varphi_z = \pi/6$: cependant, il nous sera suffisant de déterminer uniquement α par l'intermédiaire de la relation

$$\left[\frac{1 + 6\alpha}{1 - 6\alpha}\right]^{10/9} = \frac{F_z(0)}{F_z(\pi/6)}. \tag{21}$$

a) *Calcul de* $F_z(0)$. — Le point courant M se trouve constamment dans le plan yOz passant par les deux atomes de carbone A et D et perpendiculaire au noyau benzènique (plan de la figure 2).

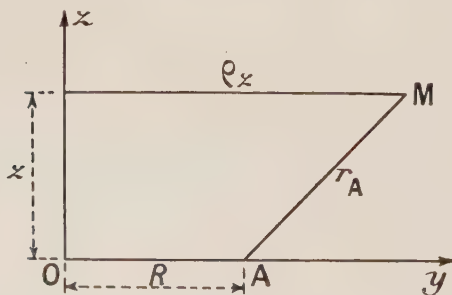


Fig. 2.

Ce sont ici presque uniquement les orbitales atomiques ψ_A et ψ_D qui donnent la densité électronique et nous négligerons les contributions faibles de ψ_B, ψ_C, ψ_E et ψ_F. Avec les notations de la figure 2, nous obtenons d'après (15)

$$F_z(0) = N_1^2 \int_0^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_z^2[\psi_A + \psi_D]^2\,\mathrm{d}\rho_z\,\mathrm{d}z \tag{22}$$

$$\# 2N_1^2 \int_0^{+\infty} \rho^3\,\mathrm{d}\rho_z \int_0^{+\infty} z^2 \exp\left[-2c\sqrt{z^2 + (\rho_z - R)^2}\right]\mathrm{d}z.$$

L'intégration par rapport à z est analytiquement possible et conduit à un premier résultat s'exprimant à l'aide des fonctions de Hankel d'ordres 0 et 1 et d'argument $2ic\rho_z$ [12]. Quant à la deuxième intégration par rapport à ρ_z, elle a été effectuée numériquement.

b) *Calcul de* $F_z(\pi/6)$. — Le point courant M est cette fois dans le plan médiateur de AB, et nous avons pris comme forme approchée de la fonction propre

$$N_1(\psi_A + \psi_B) = 2N_1\,\psi_A.$$

En utilisant les notations indiquées sur la figure 3, on a

$$r_A = r_B = \left[z^2 + \frac{R^2}{4} + \left(\rho_z - \frac{R\sqrt{3}}{2}\right)^2\right]^{1/2}$$

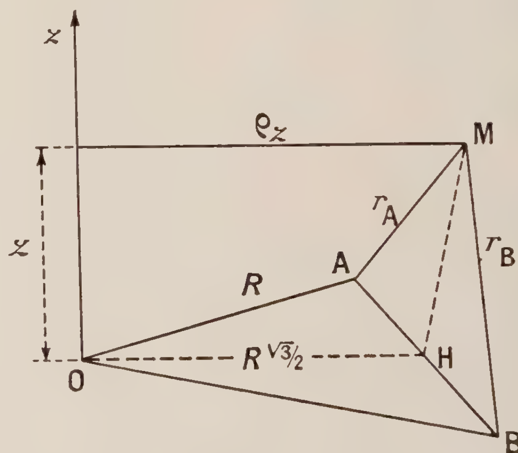


Fig. 3.

et l'intégrale de définition (15) devient

$$F_z(\pi/6) = 8N_1^2 \int_0^{+\infty} \rho_z^3\,\mathrm{d}\rho_z \int_0^{+\infty} z^2 \exp\left[-2c\sqrt{z^2 + \rho_z^2 - \rho_z^2 R\sqrt{3} + R^2}\right]\mathrm{d}z. \tag{23}$$

Le procédé de détermination de (23) est identique à celui indiqué ci-dessus pour (22).

c) *Valeur numérique de* α. — Les calculs qui viennent d'être schématisés donnent pour le rapport de $F_z(0)$ à $F_z(\pi/6)$ la valeur 2,045 et la résolution de l'équation (21) nous permet d'évaluer $\alpha = 0{,}052$.

d) *Calcul de la susceptibilité* χ_{zz}. — Une fois le coefficient α connu, nous pouvons évaluer la susceptibilité χ_{zz} de la manière suivante en fonction du seul terme de Langevin χ_{zz}^L. On a en effet [11]

$$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int_0^{2\pi} F_z\left(1-\frac{\mathrm{d}\,\Phi_z}{\mathrm{d}\,\varphi_z}\right)\mathrm{d}\,\varphi_z \qquad (24)$$

soit encore, en faisant apparaître χ_{zz}^L :

$$\chi_{zz} = \chi_{zz}^L\,\frac{\displaystyle\int_0^{2\pi} F_z\left(1-\frac{\mathrm{d}\,\Phi_z}{\mathrm{d}\,\varphi_z}\right)\mathrm{d}\,\varphi_z}{\displaystyle\int_0^{2\pi} F_z\,\mathrm{d}\,\varphi_z}. \qquad (24')$$

Lorsque nous utilisons l'approximation $\Phi_z = \alpha \sin 6\varphi_z$, nous arrivons de cette façon à

$$\chi_{zz} = \chi_{zz}^L\,\frac{\displaystyle\int_0^{\pi/6}\frac{\mathrm{d}\,\varphi_z}{(1-6\alpha\cos 6\varphi_z)^{1/9}}}{\displaystyle\int_0^{\pi/6}\frac{\mathrm{d}\,\varphi_z}{(1-6\alpha\cos 6\varphi_z)^{10/9}}}. \qquad (25)$$

La correction définitive étant faible, nous pouvons nous permettre d'évaluer graphiquement les deux intégrales présentes dans (25), ce qui nous donne

$$\chi_{zz} = \chi_{zz}^L\cdot\frac{6{,}355}{7{,}164}.$$

Tandis que l'étude effectuée au paragraphe II-A nous donnait automatiquement un coefficient correctif paramagnétique χ_{zz}^+ égal à 0, nous avons cette fois-ci

$$\chi_{zz}^+ = \chi_{zz} - \chi_{zz}^L = -0{,}113\,\chi_{zz}^L,$$

si bien que la susceptibilité calculée χ_{zz}^L relative à l'orbitale totalement symétrique ψ_1 prend maintenant la valeur $-15{,}40.10^{-6}$ au lieu de $-17{,}36.10^{-6}$ (cf. tableau II).

B. Susceptibilité suivant une direction parallèle au plan de la molécule. — C'est dans cette direction que l'écart vis-à-vis des résultats expérimentaux est le plus considérable et nous avons tenté la résolution complète de l'équation (17) après évaluation numérique de la fonction (15). Cette partie de notre travail a été possible grâce à l'Institut Européen de Calcul Scientifique qui a bien voulu mettre à notre disposition un certain temps de calcul sur l'Ordinateur IBM 704. Nous tenons à remercier ici cet Institut pour son extrême obligeance.

Lorsque le champ $\boldsymbol{H}$ est appliqué parallèlement à la direction Oy (cf. *fig.* 1), nous allons utiliser l'équation (17) sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi_y}\left[F_y\left(1-\frac{\mathrm{d}\,\Phi_y}{\mathrm{d}\varphi_y}\right)\right] + 4F_y(\varphi_y)\,.\,\Phi_y(\varphi_y) = 0. \qquad (26)$$

Par intégration des différents termes de (26) entre les valeurs 0 et φ_y, nous aboutissons à l'équation intégro-différentielle équivalente permettant de déterminer Φ_y :

$$\left[F_y(\varphi_y)\left(1-\frac{\mathrm{d}\,\Phi_y}{\mathrm{d}\varphi_y}\right)\right]_0^{\varphi_y} + 4\int_0^{\varphi_y} F_y\,.\,\Phi_y\,\mathrm{d}\varphi_p = 0 \qquad (26')$$

Cette dernière équation présente l'avantage de permettre le calcul numérique à partir des seules valeurs de $F_y(\varphi_y)$ en évitant la détermination préalable de $\mathrm{d}F_y/\mathrm{d}\varphi_y$, et sa résolution a ensuite été conduite à l'aide des étapes ci-après :

a) *Calcul de la fonction* $F_y(\varphi_y)$. — Il convient d'évaluer tout d'abord l'intégrale (15) pour des valeurs de φ_y suffisamment rapprochées et compatibles avec les pas d'intégration que nécessitera ultérieurement la résolution de (26'). Or, il apparaît d'assez sérieuses difficultés analytiques qui proviennent essentiellement des termes rectangles du type $\psi_A\,\psi_B$, $\psi_A\,\psi_C$, etc. présents dans le développement de ψ_1^2. Cependant, l'évaluation finale de χ_{yy} au moyen de la formule (24') (avec substitution des indices y aux indices z) nous montre que F_y pourrait sans inconvénient être remplacée par n'importe quelle autre fonction qui lui soit proportionnelle. La forme de (15) nous a donc incités à négliger tous les termes de recouvrement dans l'expression de la densité électronique car la fonction qui se déduira de cette simplification variera comme la fonction F_y exacte, en lui restant d'ailleurs constamment inférieure. Par suite, pour ce calcul, nous utiliserons

$$\psi_1^2 \# N^2(\psi_A^2+\psi_B^2+\psi_C^2+\psi_D^2+\psi_E^2+\psi_F^2).$$

Pour tenir compte du fait que le plan xOy est un plan nodal, il convient de mesurer la coordonnée z à partir du centre de gravité électronique G du demi-espace supérieur D^+ par exemple ($z > 0$), défini par la relation donnant sa cote soit

$$Z = \int_{D^+} z\,\psi_1^2\,\mathrm{d}\tau.$$

Nous devons maintenant calculer l'intégrale (15) dans un plan MGy' parallèle à Oy et coupant xOy sous l'angle φ_y (cf. *fig.* 4). Cette intégrale va

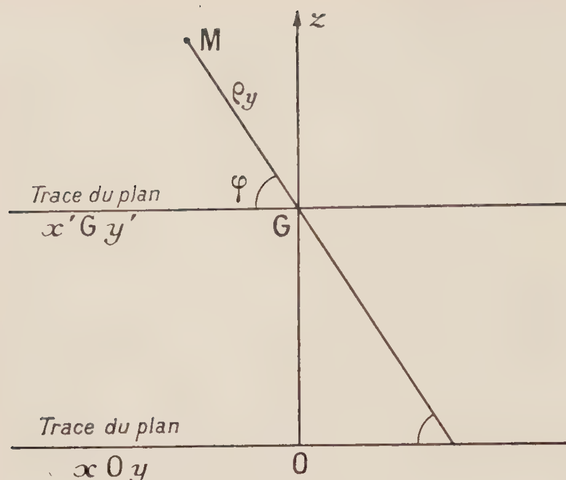


FIG. 4.

pouvoir être décomposée en une somme de 6 intégrales monocentriques, relatives respectivement aux sommets A et D, B et C, E et F. Nous aurons, avec les notations de la figure 4 :

$$F_y = F_y^{\text{A}} + F_y^{\text{B}} + F_y^{\text{C}} + F_y^{\text{D}} + F_y^{\text{E}} + F_y^{\text{F}} \qquad (27)$$

en posant par exemple (le coefficient N^2 pourra être omis sans inconvénient d'après les précédentes remarques)

$$F_y^{\text{A}}(\varphi_y) = F_y^{\text{D}}(\varphi_y) = \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_y^3 \, \psi_{\text{A}}^2 \, \mathrm{d}\rho_y \, \mathrm{d}y$$

$$= \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_y^3 (Z + \rho_y \sin \varphi_y)^2$$

$$\exp \left[- 2c \sqrt{(Z + \rho_y \sin \varphi_y)^2 + \rho_y^2 \cos^2 \varphi_y + y^2}\right] \mathrm{d}\rho_y \, \mathrm{d}y \qquad (28)$$

lorsque l'angle φ_y est compris entre 0 et $\pi/2$

$$F_y^{\text{A}}(\varphi_y) = F_y^{\text{D}}(\varphi_y) = \int_0^{-z/\sin\varphi} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_y^3 \, \psi_{\text{A}}^2 \, \mathrm{d}\rho_y \, \mathrm{d}y$$

$$\text{pour} \quad - \pi/2 < \varphi_y < 0. \qquad (29)$$

Les intégrales doubles précédentes sont réductibles à une seule quadrature. En posant $u = Z + \rho_y \sin \varphi_y$, $u' = u/\text{tg}\ \varphi_y$ et $Z' = Z/\text{tg}\ \varphi_y$, on trouve pour (28)

$$F_y^{\text{A}}(\varphi_y) = - \frac{\pi}{\sin^4 \varphi_y} \int_z^{+\infty} u^2 (u - Z)^3 \sqrt{u^2 + (u' - Z')^2}$$

$$. H_1^{(1)} [2ic \sqrt{u^2 + (u' - Z')^2}] \, \mathrm{d}u \qquad (28')$$

tandis que le même type d'expression est valable pour (29), les bornes d'intégration devenant Z et $2Z$ au lieu de Z et $+ \infty$. Dans toutes ces formules, $H_1^{(1)}$ représente la fonction de Hankel d'ordre 1.

Les fonctions $F_y^{\text{B}} = F_y^{\text{C}}$ se trouvent encore données par les mêmes quadratures à condition de prendre $Z' = R\sqrt{3}/2 + Z/\text{tg}\ \varphi_y$ (R représente la longueur des liaisons C — C du noyau). Quant aux fonctions F_y^{E} et F_y^{F}, leur valeur commune est tout à fait négligeable devant les autres dans l'intervalle $- \pi/2 < \varphi_y < + \pi/2$.

Il convient de noter que les quadratures du type (28') ne sont plus utilisables pour $\varphi_y = 0$. L'indétermination peut heureusement être levée grâce aux relations valables dans ce cas particulier.

$$F_y^{\text{A}}(0) = - \pi Z^2 \int_0^{+\infty} u^3 \sqrt{Z^2 + u^2} \; H_1^{(1)} [2ic \sqrt{Z^2 + u^2}] \, \mathrm{d}u \qquad (30)$$

$$F_y^{\text{B}} = - \pi Z^2 \int_0^{+\infty} u^3 \sqrt{Z^2 + (u - R\sqrt{3}/2)^2}$$

$$H_1^{(1)} \left[2ic \sqrt{Z^2 + (u - R\sqrt{3}/2)^2}\right] \mathrm{d}u. \qquad (30')$$

L'évaluation numérique des intégrales (28'), (30) et (30') n'a pu être effectuée qu'à l'aide de l'Ordinateur IBM 704. Nous avons appliqué la méthode de Simpson [13] et déterminé $F_y(\varphi_y)$ de 1/2 degré en 1/2 degré ; la figure 5 correspond à la courbe ainsi obtenue. Quelques difficultés pratiques sont relatives au choix du pas d'intégration et c'est malheureusement au voisinage de son maximum que la courbe est la moins précise ; quelques irrégularités apparaissent également dans cette région par suite du passage nécessaire de la formule (28') aux formules (30) et (30').

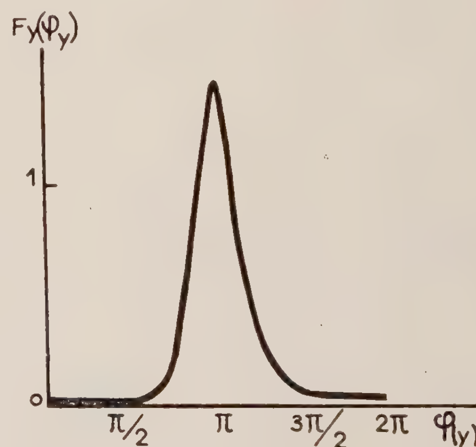


FIG. 5.

b) *Obtention de la fonction inconnue* $\Phi_y(\varphi_y)$. — La résolution de l'équation intégro-différen-

tielle (26′) a également été entreprise numériquement. La principale difficulté concerne les conditions initiales car nous devons imposer à Φ_y d'être périodique avec $T = 2\pi$. F_y étant une fonction paire, les considérations de symétrie nous indiquent bien que Φ_y doit être impaire d'où $\Phi_y(0) = 0$ mais nous ignorons complètement la valeur de $\Phi'_y(0)$.

Par suite, il convient de calculer deux solutions particulières Φ_1 et Φ_2 répondant à

$$\Phi_1(0) = \Phi_2(0) = 0,$$

la périodicité devant ensuite être imposée à la combinaison linéaire $\Phi_y = a.\Phi_1 + b.\Phi_2$, les paramètres a et b se trouvant liés par $a + b = 1$. En pratique, les solutions particulières ont été calculées par la méthode de Runge-Kutta [14], à l'aide du calculateur électronique Gamma de la Compagnie Bull (*) et le problème a été poursuivi à l'aide de l'Ordinateur IBM 704 de la Société IBM France (*) selon la méthode d'Adams. Les difficultés relatives aux pas d'intégration ne nous ont toutefois pas permis d'arriver à une solution entièrement satisfaisante car nous avons constaté que la dérivée seconde $\Phi''_y(\varphi_y)$ n'était pas exactement nulle pour $\varphi_y = 0$ ni surtout pour $\varphi_y = \pi$, en même temps qu'une certaine irrégularité (aplatissement de la courbe) apparaît pour $\Phi'(\pi/2)$ (voir *fig.* 6 et 7).

c) *Calcul de la susceptibilité* χ_{yy}. — Connaissant le terme de Langevin χ^L_{yy} (cf. tableau II), nous pouvons maintenant obtenir la susceptibilité suivant l'axe Oy par

$$\chi_{yy} = \chi^L_{yy} \cdot \frac{\int_0^\pi F_y(\varphi_y)[1 - \Phi'_y]\, d\varphi_y}{\int_0^\pi F_y(\varphi_y)\, d_y}$$

$$= - 9{,}46.10^{-6} \times 0{,}3212 = - 3{,}03.10^{-6}.$$

Ce résultat peut paraître en contradiction avec le théorème fondamental de la méthode de variation puisque nous devrions obtenir une valeur absolue inférieure à $2{,}87.10^{-6}$ (cf. tableau II) en intégrant directement l'équation (26′). En réalité, cette divergence n'est qu'apparente et due seulement au fait que la fonction Φ_y utilisée est seulement très proche de la solution rigoureuse, ainsi que nous avons pu le constater en effectuant de très légères modifications empiriques de Φ_y et en employant la formule complète

$$|\chi_{yy}| < \frac{e^2}{4mc^2} \int_0^{2\pi} F_y(\varphi_y)[(1 - \Phi'_y)^2 + 4\,\Phi_y^2]\, d\varphi_y \quad (31)$$

(*) Qu'il nous soit permis de remercier ici les ingénieurs de la Société IBM France et de la Société Bull pour l'attachement qu'ils ont apporté à notre problème et les nombreux conseils qu'ils n'ont cessé de nous prodiguer.

où il n'est plus nécessaire de supposer que Φ_y est solution exacte de (26′). Nous avons trouvé de cette façon des résultats pratiquement identiques à $- 2{,}87.10^{-6}$ mais cependant sans aucune amélioration significative. A titre indicatif, pour les fonctions Φ_y et Φ'_y qui nous sont apparues comme les meilleures, un certain nombre de valeurs numériques sont portées sur le tableau III.

TABLEAU III

φ_y	F_y	Φ_y	Φ'_y
0°	0,0057	0	— 0,89
10°	0,0061	— 0,151	— 0,83
20°	0,0072	— 0,285	— 0,70
30°	0,0091	— 0,390	— 0,51
40°	0,0140	— 0,455	— 0,25
50°	0,0261	— 0,469	+ 0,07
60°	0,0746	— 0,421	+ 0,49
70°	0,3309	— 0,315	+ 0,71
80°	0,8906	— 0,182	+ 0,80
90°	1,4345	— 0,039	+ 0,83
100°	0,8908	+ 0,103	+ 0,80
110°	0,4460	+ 0,231	+ 0,66
120°	0,2076	+ 0,329	+ 0,46
130°	0,0998	+ 0,387	+ 0,22
140°	0,0540	+ 0,399	— 0,09
150°	0,0344	+ 0,359	— 0,38
160°	0,0258	+ 0,271	— 0,63
170°	0,0219	+ 0,144	— 0,79
180°	0,0202	0	— 0,84

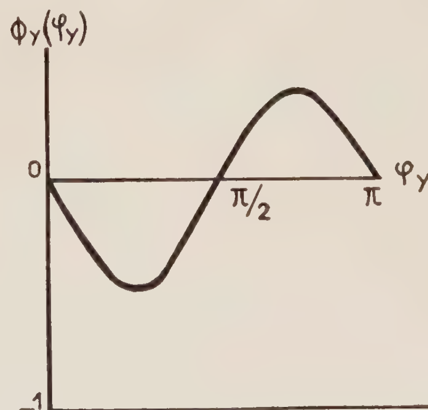


Fig. 6.

V. **Conclusions.** — On voit que si les complications de méthode ont très sensiblement amélioré les résultats numériques pour la direction perpendiculaire au plan du cycle benzènique, il n'y a par contre pas de modification pratique pour les directions parallèles à ce plan. Si nous admettons que la

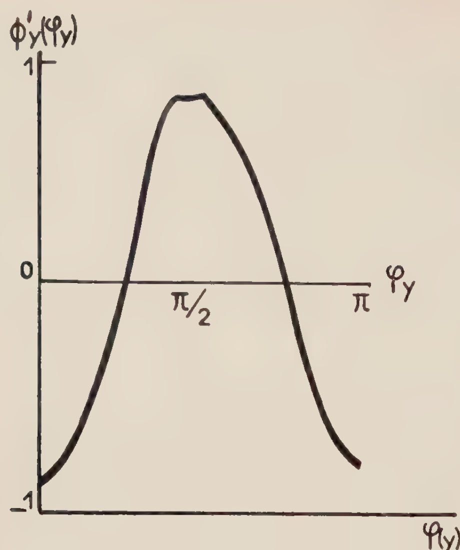


Fig. 7.

correction pour les orbitales π dégénérées est du même ordre de grandeur que celle valable pour l'orbitale symétrique, ce qui semble logique puisque les densités électroniques partielles ont les mêmes symétries, nous obtenons en définitive

$$\chi_{zz} = -93,64.10^{-6} \text{ (erreur de 0,6 \%)}$$

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = -47,74.10^{-6} \text{ (erreur de 33,7 \%)}$$

$$\chi_M = -63,04.10^{-6} \quad \text{et} \quad \Delta = 45,90.10^{-6}.$$

Le résultat pour l'anisotropie Δ peut sans doute être considéré comme très légèrement amélioré par rapport à celui obtenu par Itoh, Ohno et Yoshizumi à l'aide de la méthode de London [6] pour les électrons π, soit $\Delta_\pi = 38,2.10^{-6}$ car en ajoutant à ce Δ_π $5,28.10^{-6}$, qui correspond suivant nos calculs à la contribution des électrons σ à l'anisotropie, on trouve seulement $\Delta = 43,5.10^{-6}$ au lieu de $57,4.10^{-6}$ expérimental.

Manuscrit reçu le 8 avril 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Pacault (A.), in Prigogine (I.), « Advances in chemical physics », III (à paraître).

[2] Pacault (A.), Lemanceau (B.) et Joussot-Dubien (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1305. Hoarau (J.), Lumbroso (N.) et Pacault (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1702.

[3] Tillieu (J.) et Guy (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 1203 et 1283. Tillieu (J.), *Ann. Physique*, 1957, **2**, 471 et 631.

[4] London (F.), *J. Physique Rad.*, 1937, **8**, 397 et par exemple. Bergmann (E. D.), Hoarau (J.), Pacault (A.) et Pullman (A. et B.), *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 474. Hoarau (J.), *Thèse*, Paris, 1954. McWeeny (R.), *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 261 et 921 ; 1952, **65**, 839 ; 1953, **66**, 714. Mayot (M.), Berthier (G.) et Pullman (B.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 652 et 717 ; 1952, **13**, 15.

[5] Pauling (L.), *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673. Nathans (M. W.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 741.

[6] Itoh (T.), Ohno (K.) et Yoshizumi (H.), *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 947.

[7] Guy (J.) et Tillieu (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 382 ; 1956, **242**, 1279.

[8] Slater (J. C.), *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 57.

[9] Coulson (C. A.), *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 388 ; *Proc. Phys. Soc.*, A, 1942, **54**, 51.

[10] Cf. par exemple Eyring (H.), Walter (J.) et Kimball (G. E.), Quantum Chemistry, 1944, 257.

[11] Guy (J.), Baudet (J.) et Tillieu (J.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 59.

[12] Guy (J.) et Tillieu (J.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 801.

[13] Cf. par exemple Hartree (D. R.), Numerical Analysis, Oxford, 1958, 102.

[14] Cf. par exemple Margenau (H.) et Murphy (G. M.), The Mathematics of Physics and Chemistry, 1943, 469.

PHÉNOMÈNES DE RELAXATION DIPOLAIRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Par S. LE MONTAGNER,
Faculté des Sciences de Rennes.

Résumé. — Les équations de Debye de relaxation dipolaire sont examinées en prenant la température comme variable indépendante. Les prédictions théoriques donnent des formes de courbes $\varepsilon(T)$ sensiblement différentes de celles $\varepsilon(\omega)$, notamment dans les régions de température où la dérivée $\partial \varepsilon_s/\partial T$ est négative, c'est-à-dire au voisinage d'un changement de phase. Discussion et vérification expérimentale sur deux aluns d'ammonium.

Abstract. — The Debye dipolar relaxation equations are examined taking temperature as the variable. Theoretical curves $\varepsilon(T)$ are predicted, somewhat different from the classical one $\varepsilon(\omega)$, chiefly in the regions where $\partial \varepsilon_s/\partial T < 0$, i.e near a phase transition. Two ammonium alums were used to make an experimental verification.

Introduction. — Le phénomène de relaxation dipolaire dans les diélectriques solides ou liquides soumis à un champ électrique alternatif est bien connu et il est en général convenablement représenté par les équations de Debye donnant les parties réelles et imaginaires ε_1 et ε_2 de la constante diélectrique complexe ε^*.

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\,\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \qquad \varepsilon^* = \varepsilon_1 - j\varepsilon_2 \quad (2)$$

en fonction de la constante diélectrique statique ε_s (à fréquence nulle) ; du carré de l'indice de réfraction $n^2 = \varepsilon_\infty$, de la fréquence angulaire ω et d'une quantité τ appelée temps de relaxation que, pour la commodité de l'exposé, nous supposerons ici unique et obéissant à la loi :

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT) \quad (3)$$

τ_0 et U énergie d'activation étant des constantes dépendant du corps considéré [1], [2], [5].

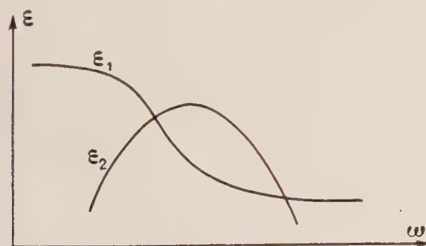


Fig. 1.

ε_1 et ε_2 sont donc fonction des deux variables ω et τ et il est, pour le calcul, beaucoup plus commode de prendre ω pour variable, T pour paramètre, i.e de représenter à température fixe les variations de ε_1 et ε_2 en fonction de la fréquence, d'où les courbes classiques (*fig.* 1).

Expérimentalement, toutefois le problème est tout autre, et il est très difficile de pouvoir faire des mesures sur un très grand intervalle de fréquences, alors qu'il est commode de faire varier la température à fréquence fixe. Cette solution est adoptée par de nombreux auteurs, mais il ne semble pas que, parallèlement, une investigation ait été menée pour chercher les prédictions correspondantes des équations de Debye. C'est ce que nous allons nous efforcer de faire, en supposant explicitement que dans l'intervalle de température exploré (sauf peut-être aux bornes de celui-ci), le corps étudié ne présente pas de changement de phase.

I. Étude de ε_1 à fréquence fixe en fonction de la température. — 1.1. Possibilité d'un mamximu de la courbe $\varepsilon_1(T)$. — La forme de la courbe $\varepsilon_1(T)$ à fréquence constante doit être *a priori*, moins simple que celle de $\varepsilon_1(\omega)$ à température fixe, puisque les quantités ε_s, ε_∞ et τ sont fonction de la température seule.

Nous savons toutefois que ε_∞ varie généralement peu avec la température, et nous le considérerons ici comme indépendant de T. Posons $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = a$ et $x' = \partial x/\partial T$, quel que soit x.

La dérivée $\partial \varepsilon_1/\partial T$ peut se mettre sous la forme : [8]

$$\varepsilon_1' = \left[\varepsilon_s'(1 + \omega^2\tau^2) + \frac{2aU}{kT^2}\,\omega^2\tau^2\right]\frac{1}{(1 + \omega^2\tau^2)^2} \quad (4)$$

si ε_s' est positif, ε_1' l'est également et la variation de $\varepsilon_1(T)$ est monotone, constamment croissante, rappelant à une inversion près, la courbe $\varepsilon_1(\omega)$ précédemment rencontrée.

Si par contre ε_s' est négatif ε_1' peut s'annuler à la température T_1 racine de l'équation implicite en T :

$$\varepsilon_s'(1 + \omega^2\tau^2) + \frac{2aU\,\omega^2\tau^2}{kT^2} = 0. \quad (5)$$

A la température T_1 il y aura un maximum de la

constante diélectrique réelle $\varepsilon_1(T)$, ce qui constitue une différence essentielle avec les courbes $\varepsilon_1(\omega)$.

1.2. Variation avec la fréquence de la position T_1 du maximum de $\varepsilon_1(T)$. — L'équation (5) transformée par (3) s'écrit :

$$\omega^2 \tau_0^2 \exp(2U/kT) [\varepsilon' + (2aU/kT^2)] + \varepsilon' = 0.$$

Dans un petit intervalle de température, on peut toujours supposer une variation linéaire pour $\varepsilon_s(T)$ d'où $\varepsilon_s' = $ Cte. Développant en série l'exponentielle, on voit que le coefficient de ω^2 est une fonction décroissante de la température, d'où nécessité que le sens de variation de T_1 soit le même que celui de ω.

Donc la température T_1 du maximum de ε_1 est une fonction croissante de la fréquence.

1.3. Calcul du maximum de ε_1. — Notons le ε_{1max}. Il se calcule en éliminant $\omega\tau$ entre les équations (5) et (1), soit

$$\varepsilon_{1m} = \varepsilon_s + (kT_1^2/2U)\, \varepsilon_s'. \quad (6)$$

Comme l'on suppose ici nécessairement $\varepsilon_s' < 0$ (pour qu'il y ait un maximum) ε_{1m} est inférieur à ε_s à la même température, et la courbe $\varepsilon_1(T)$ relative à une fréquence donnée se trouve en dessous de la courbe $\varepsilon_s(T)$, au moins au voisinage de son maximum.

On peut montrer du reste qu'il en est ainsi pour le reste de la courbe $\varepsilon_1(T)$, en effet pour un corps polaire on a toujours :

$$\varepsilon_\infty < \varepsilon_s$$

d'où $\varepsilon_\infty\, \omega^2 \tau^2 < \varepsilon_s\, \omega^2 \tau^2$

$$\varepsilon_\infty(1 + \omega^2 \tau^2) - \varepsilon_\infty + \varepsilon_s < \varepsilon_s(1 + \omega^2 \tau^2).$$

D'où par division par $(1 + \omega^2 \tau^2)$

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_s.$$

De plus, la différence $\varepsilon_s - \varepsilon_{1m}$ est comme T_1 une fonction croissante de la fréquence, et pour une fréquence donnée (le long d'une courbe expérimentale) une fonction décroissante de la température, tendant vers 0 si T augmente.



Fig. 2.

La courbe $\varepsilon_s(T)$ est donc l'enveloppe de toutes les courbes ε_1 à partir d'une température suffisamment grande devant T_1.

L'aspect schématique de cette famille de courbes est donc celui de la figure 2.

1.4. Discussion. — L'hypothèse $\varepsilon_s' < 0$ dans un domaine de température suppose [5] une augmentation d'entropie pour le corps étudié lorsque la température décroît, c'est-à-dire implique la nécessité d'un changement de phase à une température inférieure, soit T_0.

Selon les valeurs numériques des quantités figurant dans l'équation (5) la racine T_1 peut être supérieure ou inférieure à T_0. Dans le 1er cas, les résultats prévus ci-dessus sont valables et on devra observer effectivement un maximum de ε_1 à la température T_1. Si au contraire on a $T_1 < T_0$, la solution est virtuelle, puisque à T_0 il y a variation de structure, entraînant des discontinuités des paramètres ε_s et de leurs dérivées. Le calcul n'est plus valable et la constante diélectrique ε_1 ne passe plus par un maximum. Du reste pour les températures inférieures à T_0, on a de nouveau en général $\varepsilon_s' > 0$ et l'on retrouve le cas banal.

Les courbes expérimentales présentent alors un point anguleux (ou une discontinuité finie) à la température T_0 du changement de phase analogue à celui de $\varepsilon_s(T)$ (suivant que l'on se place dans le cas d'un changement de phase du second ordre ou du premier ordre).

D'ailleurs T_1 étant une fonction croissante de la fréquence, il existera une fréquence critique ω_0 telle que pour $\omega > \omega_0$ on ait $T_1(\omega) > T_0$ et au-dessus de laquelle les courbes $\varepsilon_1(T)$ présentent à nouveau un maximum.

En résumé, pour un corps présentant un changement de phase à la température T_0 : la constante diélectrique statique comme la plupart des paramètres d'état présente à cette température un point anguleux ou une discontinuité finie ; la partie réelle de la constante diélectrique complexe à une fréquence ω peut, soit présenter une variation entièrement analogue, soit présenter en outre un maximum à une température variable avec la fréquence et en tout cas supérieure à T_0.

Expérimentalement, il est important de ne pas confondre ce maximum de ε_1 avec un point anguleux ce qui conduirait à une valeur erronée pour la température du changement de phase.

II. **Étude de ε_2 à fréquence fixe, en fonction de la température.** — 2.1. Température du maximum de $\varepsilon_2(T)$. — Il sera défini par la condition

$$\partial \varepsilon_2 / \partial T = 0$$

soit

$$\frac{\varepsilon_s' \, \omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{a\omega\tau'}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{2a\, \omega^3 \tau^2 \tau'}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} = 0$$

où

$$\frac{\varepsilon_s' \,\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} + a\omega\tau' \frac{1-\omega^2\tau^2}{(1+\omega^2\tau^2)^2} = 0 \qquad (7)$$

fournissant implicitement par (3) la température T_2 du maximum de ε_2.

On note immédiatement que n'est plus vérifiée la condition classique de relaxation $\omega\tau = 1$, pour laquelle à la température T on observe en fonction de la fréquence, un maximum de ε_2 à la fréquence ω.

Il est donc indispensable pour pouvoir comparer des mesures faites en fonction de la fréquence, avec des mesures faites en fonction de la température, de repérer cette température T_2.

Soit une mesure faite en fonction de la fréquence, à la température T_3, pour laquelle $\varepsilon_2(\omega)$ a son maximum à la fréquence ω_3. La relation

$$\omega_3\tau_3 = 1 \qquad (8)$$

est donc vérifiée.

Supposons maintenant qu'à cette fréquence ω_3 nous fassions une mesure en fonction de la température. Avec les notations antérieures, ε_2 a son maximum à la température T_2, définie par l'équation (7) ou sa transformée par l'équation (3) dérivée :

$$\frac{aU}{kT_2^2}(1-\omega_3^2\tau_2^2) - \varepsilon_s'(1+\omega_3^2\tau_2^2)^2. \qquad (9)$$

Éliminant ω_3 entre (8) et (9) et mettant en évidence le rapport :

$$\left(\frac{\tau_2}{\tau_3}\right)^2 = e^{\frac{2U}{k}\left[\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_3}\right]}$$

on a successivement

$$\frac{aU}{kT_2^2}\left[1-\left(\frac{\tau_2}{\tau_3}\right)^2\right] - \varepsilon_s'\left[1+\left(\frac{\tau_2}{\tau_3}\right)^2\right] = 0$$

$$e^{\frac{2U}{k}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_3}\right)}\left[\varepsilon_s' + \frac{aU}{kT^2}\right] = \frac{aU}{kT_2^2} - \varepsilon_s'$$

avec la condition

$$\frac{-aU}{kT_2^2} < \varepsilon_s' < \frac{aU}{kT_2^2}.$$

D'où :

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} = \frac{k}{2U}\log\frac{(aU/kT_2^2) - \varepsilon_s'}{(aU/kT_2^2) + \varepsilon_s'} \qquad (10)$$

si ε_s = Cte on retrouve évidemment $T_2 = T_3$.

2.2. Relation entre température et fréquence du maximum de ε_2. — Sans vouloir discuter ici des limites physiques de validité de la formule connue

$$\nu = A\,e^{-U/kT}$$

remarquons qu'elle est destinée à coordonner des mesures faites en fonction de la fréquence et qu'elle doit donc s'écrire avec nos notations :

$$\nu_3 = A\exp(-U/kT_3). \qquad (11)$$

Nous aurons sa nouvelle expression pour relier des résultats expérimentaux pris en fonction de la température, en y remplaçant T_3 par sa valeur.

Cette expression en fonction de T_2 s'écrira simplement à partir de l'équation (10) (on peut au premier membre remplacer ν_3 par ν_2 sans inconvénient).

$$\log\nu_3 = \log A - \frac{U}{kT_3}$$

$$\log\nu_2 = \log A - \frac{U}{kT_2} + \frac{1}{2}\log\frac{(aU/kT_2^2) - \varepsilon_s'}{(aU/kT_2^2) + \varepsilon_s'}$$

ou

$$\nu_2 = A\sqrt{\frac{(aU/kT_2^2) - \varepsilon_s'}{(aU/kT_2^2) + \varepsilon_s'}}\,e^{-U/kT_2}. \qquad (12)$$

Si donc l'on reporte dans un diagramme ($\log\nu$, $1/T$) les couples expérimentaux (ν_2, T_2) relevés en fonction de la température, ils ne s'alignent plus sur une droite mais sont distribués sur une courbe à concavité positive ou négative selon que ε_s' est négatif ou positif (*fig.* 3).

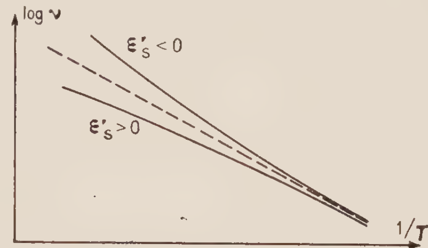


Fig. 3.

Il revient au même de considérer que la formule (11) est valable aussi bien en variation de fréquence qu'en variation de température, soit en considérant que A est une fonction de la température et posant :

$$A = A_1\sqrt{\frac{(aU/kT^2) - \varepsilon_s'}{(aU/kT^2) + \varepsilon_s'}} \quad \text{où } A_1 \text{ et } U \text{ sont des constantes} \qquad (13)$$

soit en considérant que U est une fonction de la température et posant

$$U = U_1\log\sqrt{\frac{(aU/kT^2) - \varepsilon_s'}{(aU/kT^2) + \varepsilon_s'}} \quad \text{où } A \text{ et } U_1 \text{ sont des constantes.} \qquad (14)$$

2.3. Calcul du maximum de ε_2. — Il suffit d'éliminer $\omega\tau$ et τ' entre les équations (7), (2, (3) et l'équation dérivée de (3).

On obtient pour expression de cette valeur maximale :

$$\varepsilon_{2m} = (1/2U)\sqrt{a^2U^2 - k^2T_2^4\varepsilon_s'^2} \qquad (15)$$

dépendant de la température, de l'énergie d'activation et de ε'_s. On ne retrouve ε_{2m} = Cte que dans le cas où $\varepsilon'_s = 0$.

On peut du reste prévoir à quelle température (et donc à quelle fréquence) l'ordonnée ε_{2m} sera maximale : il suffit de considérer l'expression (15) comme l'équation de la courbe enveloppe des maximums de ε_2 en fonction de la variable T_2.

Il y aura donc « maximum maximorum » pour la température T_m telle que

$$\partial \varepsilon_{2m} / \partial T = 0$$

solution de l'équation

$$aU^2 - k^2 T^3[2\varepsilon'_s + T\varepsilon''_s] = 0 \qquad (16)$$

(nous avons supposé U = Cte).

2.4. Discussion. — Nous avons montré que les couples (ω_2, T_2) relatifs à un maximum de ε_2 à la fréquence fixe ω_2 en fonction de la température étaient différents de ceux (ω_3, T_3) relatifs à un maximum de ε_2 à la température fixe T_3 en fonction de la fréquence. En particulier, si l'on impose $\omega_2 = \omega_3$, on a en général $T_2 \neq T_3$, puisque

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} = \frac{k}{2U} \log \frac{(aU/kT_2^2) - \varepsilon'_s}{(aU/kT_2^2) + \varepsilon'_s}.$$

Suivant que ε'_s soit positif ou négatif (proximité d'un changement de phase) l'écart $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3}\right)$ change de sens, mais sa valeur absolue ne dépend que de la valeur absolue de ε'_s et croît avec elle. Il tend également à s'accroître pour les grandes valeurs de T et les faibles valeurs de U.

Avec les données usuelles, la valeur absolue du logarithme ne dépasse pas quelques unités, la différence $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3}$ a donc pour ordre de grandeur maximal $k/2U$.

Par exemple pour T_2 = 200 °K et U = 0,1 eV, supposant le logarithme voisin de 1, on trouverait T_3 = 222 °K ou T_3 = 182 °K suivant le signe pris pour ε'_s.

Il est courant de calculer l'énergie U en reportant dans un diagramme $\left(\log \nu, \frac{1}{T}\right)$ les couples ν_2 et T_2 relatifs à des maximums de ε_2 pris en fonction de la température, et mesurant la pente de la « droite » passant au mieux par les points expérimentaux. Le résultat reste approximativement valable si la quantité

$$\frac{(aU/kT_2^2) - \varepsilon'_s}{(aU/kT_2^2) + \varepsilon'_s}$$

varie peu avec la température, mais il peut en être différemment et les points expérimentaux ne pas s'aligner sur une droite.

Le calcul (formule 16) rend bien compte de l'existence de maximums de ε''_2 d'amplitude inégale passant par un maximum à une température donnée. Malheureusement, l'expression fait intervenir la dérivée seconde de $\varepsilon_s(T)$ qui n'est en général connue qu'empiriquement. Il est donc possible que les prévisions de cette formule soient purement qualitatives.

En particulier, supposant une variation linéaire ou parabolique pour $\varepsilon_s(T)$ et faisant les hypothèses simplificatrices $\varepsilon_s(0) = \varepsilon_{\infty}$ (cf. [5]) et $\varepsilon'_s(0) = 0$, on trouve deux valeurs T_m indépendantes des paramètres de variation, soit :

$$T_m = 8\,200\ U \text{ (variation linéaire) ou } T_m = 4\,739\ U$$

où U est l'énergie d'activation exprimée en électron-volts. L'ordre de grandeur reste trop élevé.

III. **Vérifications expérimentales.** — Les résultats de la théorie précédente seront d'autant plus faciles à vérifier que dans la gamme de température considérée, la variation de $\varepsilon_s(T)$ sera plus grande. Il est également indispensable que le corps choisi présente des phénomènes de relaxation diélectrique dans la région explorée.

Nous avons choisi les deux aluns d'aluminium

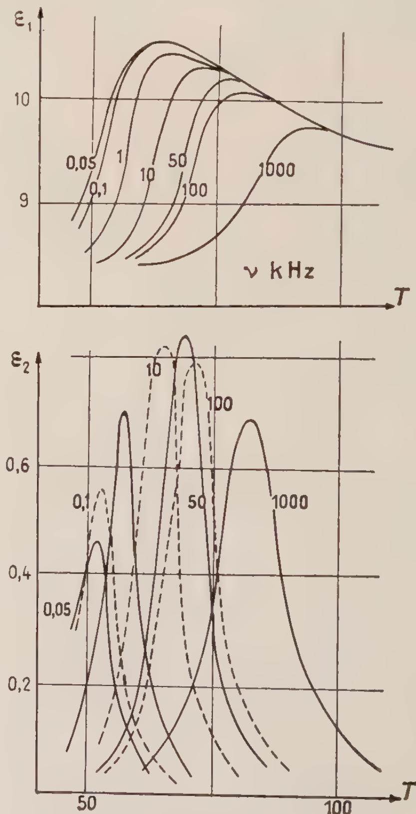


Fig. 4.

ammonium et de fer ammonium. Ces deux aluns présentent un changement de phase connu aux températures respectives de 55 °K et 85 °K. Au-dessus de ces températures, ε_s' est négatif dans un intervalle assez grand et une relaxation dipolaire y a été mise en évidence depuis longtemps par Guillien [6]. Les courbes expérimentales que nous avons reprises et confirmées présentent bien l'allure des courbes théoriques de la figure 1. Examinons séparément nos résultats pour les deux corps.

3.1. Alun d'aluminium-ammonium. — Nos mesures, comme celles de Guillien, portent sur l'alun fondu, et sont faites en fonction de la température à des fréquences de 50 Hz à 1 MHz. A la précision des mesures, nous pouvons confondre ε_s avec $\varepsilon_{1(50\,\mathrm{Hz})}$ et sa variation en fonction de T est représentée par l'expression

$$\varepsilon_s = \frac{960}{T + 48}$$

entre 62 et 140 °K à moins de 5 % près (en utilisant les valeurs numériques prises sur les courbes de Guillien).

Nos vérifications ont porté sur les points suivants :

1. On peut comparer les valeurs calculées et expérimentales de la différence $\varepsilon_s - \varepsilon_{1m}$ à plusieurs températures.

Le tableau ci-contre montre le bon accord entre les deux séries de résultats :

T °K	$\varepsilon_s - \varepsilon_{1m}$ mesuré	$\varepsilon_s - \varepsilon_{1m}$ calculé
102	0,16	0,17
95	0,15	0,16
80	0,13	0,14
65,5	0,10	0,12

2. On peut également rechercher à quelle fréquence se produira un maximum de ε_1 pour une température donnée (équation 5). Prenant ainsi $T_1 = 65°5$, le calcul fournit

$$\nu = 5\,670 \text{ Hz}$$

pour une valeur expérimentale de 5 700 Hz.

La concordance est moins bonne aux températures supérieures, ce qui peut provenir de la relation exponentielle entre T et ν.

3. A partir de l'équation (15) nous pouvons calculer l'amplitude du maximum de ε_2 connaissant la température à laquelle il se produit. Le tableau ci-contre résume la comparaison entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience : l'accord est moins bon aux températures élevées.

T_2	ε_{2m} mesuré	ε_{2m} calculé
63	1,80	1,92
70	1,63	1,67
74	1,50	1,53
78	1,27	1,41
81,5	1,04	1,30

4. Opérant comme pour ε_1, nous pouvons calculer directement à partir de l'équation (16) la fréquence pour laquelle ε_2 passera par un maximum à une température déterminée.

Nous comparons ces valeurs avec celles déduites des résultats expérimentaux par interpolation sur une droite ($\log \nu$, $1/T$), en utilisant les corrections du paragraphe 22.

T °K T_2	T °K T_3	$\log \nu$ mesuré	$\log \nu$ calculé
65,5	65,7	4,18	4,5
75,5	76	5,42	5,7
85	86	6,34	6,56

5. Par contre, la température T_m déduite de l'équation (16) est d'environ 152 °K alors qu'elle se situe en réalité vers 65 °K.

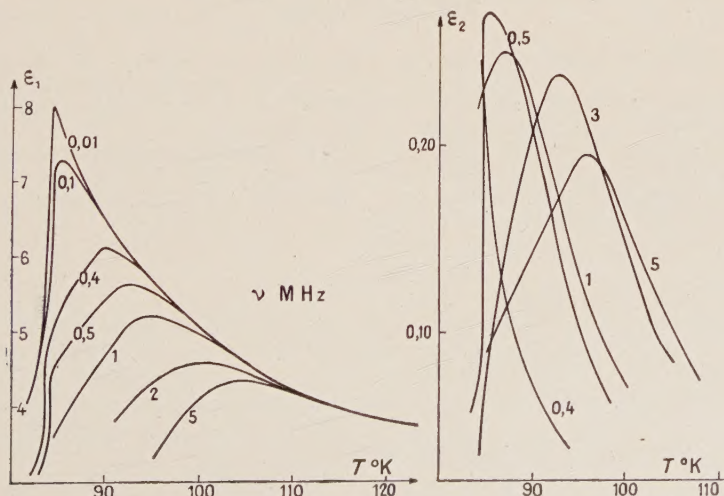


Fig. 5.

3.2. Alun de fer-ammonium. — Les résultats expérimentaux sont résumés dans la figure 5 et confirment également des résultats antérieurs de Guillien [7], Freymann [4] et Powell [9]. Les courbes $\varepsilon_1(T)$ et $\varepsilon_2(T)$ ont une allure générale identique à celles de l'alun d'aluminium. Notons toutefois que pour les fréquences inférieures à 350 kHz environ, la température T_1 solution de l'équation (5) reste inférieure à T_0, d'où des courbes de permittivité réelle pratiquement confondues avec $\varepsilon_s(T)$ et passant par un point anguleux à T_0.

Aux fréquences supérieures, on retrouve le déplacement de ε_{1m}.

La courbe $\varepsilon_s(T)$ peut se représenter dans l'intervalle 84-150 °K par la relation :

$$\varepsilon_s = 26{,}5/\sqrt{T - 73{,}5}$$

avec une erreur inférieure à 3 %, [3] ce qui nous a permis les vérifications suivantes :

1. Dans le tableau ci-dessous nous indiquons pour 4 fréquences les températures T_1 et les valeurs de ε_{1m} correspondantes déterminées par l'expérience.

Pour chaque température, nous avons calculé la valeur ε_{1m} à partir de (6) et la fréquence à laquelle devait se produire le maximum.

T °K	ν_{KHz}	log ν		ε_{1m}	
		MESURÉ	CALCULÉ	MESURÉ	CALCULÉ
—	—	—	—	—	—
91,2	500	5,70	5,74	5,60	5,71
94	1 000	6	5,98	5,20	5,40
99	2 000	6,30	6,38	4,74	4,90
104,8	5 000	6,70	6,78	4,30	4,28

2. Nous avons également comparé les valeurs calculées et expérimentales pour $\varepsilon_1(T)$ à 1 MHz, à des températures inférieures à la température de raccordement avec $\varepsilon_s(T)$.

T °K	ε_1	
	MESURÉ	CALCULÉ
—	—	—
85	3,38	3,20
87	4,12	4,11
89	4,54	4,74
93	5,16	5,36
95	5,18	5,38
97	5,14	5,34
99	4,96	5,12

3. Aucune conclusion ne peut être tirée de la formule (16) puisque la température T_m, inférieure à la température du changement de phase n'est pas observable expérimentalement.

Conclusion. — En définitive, il apparaît donc qu'il est indispensable, lorsque des mesures de ε^* sont faites en fonction de la température, de tenir compte dans les calculs ultérieurs de la variation de ε_s avec cette température. Les calculs nécessités sont plus longs et délicats que lorsque l'on opère en fonction de la fréquence, mais cette difficulté est largement compensée par les simplifications de l'expérience elle-même. En même temps nous pensons avoir donné une explication valable pour certaines « anomalies » souvent rencontrées dans les courbes expérimentales de constantes diélectriques en fonction de la température : maximum de ε_1, amplitude variable selon la fréquence, des maximums des ε_2, courbure des lignes représentatives dans le diagramme log ν, $1/T$, désaccord subsistant entre différents auteurs. En particulier, il sera toujours indispensable, lors de mesures en fonction de la température, de chercher l'ordre de grandeur de la différence $T_2 - T_3$ (équation (10)) qui peut devenir notable.

Manuscrit reçu le 20 avril 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Böttcher (C. J. F.), Theory of electric polarisation Amsterdam, 1952.
[2] Debye (P.), Polar Molecules, New-York, 1929.
[3] Étienne (Y.), *Diplome Études Sup*res, Rennes, 1960.
[4] Freymann (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1449.
[5] Frölich (H.), Theory of dielectrics, Oxford, 1950.
[6] Guillien (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 980 ; *Ann. Physique*, 1942, **17**, 334.
[7] Guillien (R.), *Cahiers Physique*, 1942, **11**, 17 ; 1944, **23**, 43.
[8] Le Montagner (S.), *Thèse*, Paris, 1957, *Ann. Physique*, 1960, **5**, 469.
[9] Powell (J.), *Thèse*, Oxford, 1951.

LETTRE A LA RÉDACTION

ANALYSE DU COEFFICIENT DE CORRÉLATION DE LA FONCTION ALÉATOIRE $X(t) = \pm 1$. APPLICATION A L'ÉTUDE DE LOIS DE DÉSINTÉGRATIONS DE RADIOÉLÉMENTS.

Par MM. G. LANDAUD et Cl. MABBOUX,
Laboratoire de Physique Corpusculaire de Caen.

I. **Introduction.** — L'étude des lois de désintégration de radioéléments peut s'effectuer de la manière suivante : A l'ensemble E des événements aléatoires $\mathcal{E}_i$, $\mathcal{E}_{i+1}$ ... constitués par l'émission de particules, on associe la fonction aléatoire $X(t) = \pm 1$ [$X(t)$ bascule alternativement de $+1$ à -1 à l'apparition de chaque événement $\mathcal{E}_i$] [1].

L'étude du coefficient de corrélation

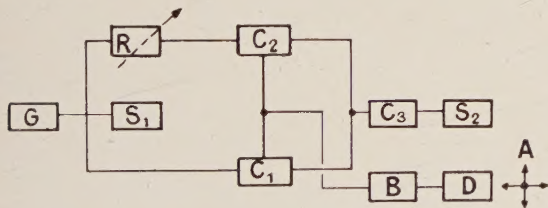
$$C(h) = E \{ X(t) . X(t+h) \}$$

en fonction du retard h permet de déduire la loi de désintégration du radioélément envisagé [2].

II. **Description de l'appareillage.** — Quel que soit l'instant t choisi, le produit $X(t) . X(t+h)$ ne prend que les valeurs $+1$ ou -1. Expérimentalement, il suffit donc de déterminer le signe de $X(t) . X(t+h)$ à N instants quelconques t_1, t_2, ... t_i, ... t_N et lorsque N est suffisamment grand $C(h)$ est équivalent à :

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} X(t_i) . X(t_i + h). \quad (1)$$

L'appareil permettant d'effectuer l'opération (1) est décrit par le bloc diagramme ci-dessous :



Le détecteur D reçoit les particules émises par la source radioactive A. Les impulsions issues de D déclenchent le multivibrateur bistable B.

A la sortie de B, on dispose de la fonction aléatoire $X(t) = \pm 1$ associée à l'émission de particules de la source radioactive A.

L'ensemble, A, B, D constitue donc le générateur de la fonction $X(t) = \pm 1$.

A l'instant $t = t_i$ le générateur G délivre une impulsion brève, qui attaque le circuit de coïncidence C_1. Cette même impulsion retardée par le circuit de retard R attaque en $t = t_i + h$ le circuit C_2 de conception analogue au premier.

D'autre part C_1 et C_2 sont simultanément attaqués par le signal $X(t) = \pm 1$ qu'il faut analyser.

Le circuit de coïncidence C_1 transmet l'impulsion brève issue du générateur lorsque $X(t_i) = +1$, par contre C_1 est bloqué si $X(t_i) = -1$.

Le circuit C_2, identique à C_1, transmet l'impulsion d'attaque si $X(t_i + h) = +1$. Enfin le circuit de coïncidence C_3 délivre une impulsion lorsque les deux conditions suivantes sont vérifiées.

$$1^\circ \quad X(t_i) = +1,$$
$$2^\circ \quad X(t_i + h) = +1. \quad (2)$$

Cette impulsion finale est enregistrée sur l'échelle de comptage S_2.

Pendant le temps T, le générateur G délivre N impulsions, qui sont enregistrées par l'échelle de comptage S_1. S_2 indique alors n événements qui vérifient les conditions (2).

Lorsque N et T sont suffisamment grands, le nombre d'événements vérifiant :

$$X(t_i) = -1$$
$$X(t_i + h) = -1,$$

tend vers n si $E \{ X(t) \} = 0$. Donc, parmi N expériences, il y en a $2n$ pour lesquelles

$$X(t_i) . X(t_i + h) = +1.$$

Le coefficient de corrélation

$$C(h) \sim \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} X(t_i) . X(t_i + h),$$

tend vers

$$C(h) \sim 1/N . [2n - (N - 2n)] = 4n/N - 1.$$

III. **Domaine d'utilisation et essais du corrélateur.** — Le circuit de retard $R(h)$ permet l'analyse continue de $C(h)$ pour des retards variant de 3.10^{-6} s à 2.10^{-3} s.

L'activité de la source A est déterminée de manière à ce que le nombre moyen ρ_0 d'impulsions détectées par seconde soit compris entre 10^3 et 2.10^4. Dans ces conditions les circuits de coïncidence C_1 et C_2 sélectionnent les événements $X(t) = +1$ à mieux de 2 ‰.

Afin d'évaluer la précision des mesures, l'essai suivant a été effectué : On a substitué au détecteur D un générateur d'impulsions périodiques de fréquence de répétition $\rho_0 = 5\,000$. Le coefficient de corrélation

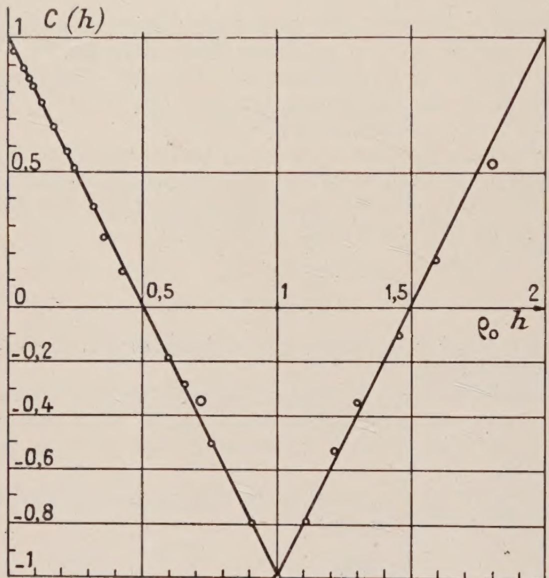
$C(h)$ correspondant à cette distribution périodique d'impulsions est égal à :

$$C(h) = (-1)^n.(2n + 1 - 2\rho_0 h)$$

avec

$$n \leqslant \rho_0 h \leqslant n + 1.$$

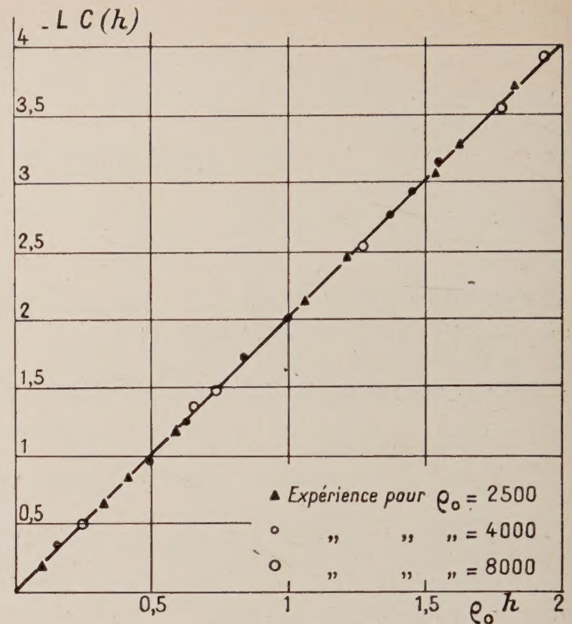
Cette courbe théorique est représentée sur le graphique I. L'écart avec les points expérimentaux est inférieur à 3 ‰.



GRAPHIQUE I. — Expérience effectuée avec :
$\rho_0 =$ 750,
$\rho_0 =$ 1 500,
$\rho_0 =$ 5 000.

IV. **Résultats.** — Nous avons finalement analysé une distribution poissonnienne stationnaire d'impulsions due à l'émission de particules d'une source de Co_{60}. Le calcul de $C(h)$ donne $C(h) = e^{-2\rho_0 h}$ [3] (ρ_0 étant le paramètre de la loi de Poisson).

Les courbes expérimentales $C(h)$ (graphique II) ont



GRAPHIQUE II.

été obtenues pour diverses valeurs de ρ_0 (2.10^3, 4.10^3, 8.10^3).

L'écart entre les points théoriques et expérimentaux est inférieur à 5 ‰ lorsque $\rho_0 h \leqslant 1$.

Par contre, la précision est de l'ordre de 1 % lorsque $1 \leqslant \rho_0 h \leqslant 3$.

Les résultats obtenus permettent de penser que la méthode décrite peut être utilisée pour déterminer des lois de distribution non poissonnienne ; en particulier, pour des corps radioactifs à filiation, $C(h)$ est essentiellement fonction de la période de l'état métastable.

Lettre reçue le 10 mai 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] MABBOUX-TARIEL (G.) et MABBOUX (Cl.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 1509.

[2] BLANC-LAPIERRE (A.), et DUMONTET (P.) *C. R., Acad. Sc.*, 1960, **250**, 1216.

[3] FORTET et BLANC-LAPIERRE, Théorie des fonctions aléatoires, Masson, Paris.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. — Dépôt légal : 3e trim. 1960. — Imp. TAFFIN-LEFORT, à Lille (France).